

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-152503
(43)Date of publication of application : 10.06.1997

(51)Int.Cl.

G02B 3/00
B29D 11/00
C09D167/02
G02B 1/04
H01L 31/10
// B29K 67:00

(21)Application number : 08-194754

(71)Applicant : EASTMAN KODAK CO

(22)Date of filing : 24.07.1996

(72)Inventor : ROBELLO DOUGLAS R
REVELLI JOSEPH F
HIRSH JEFFREY I

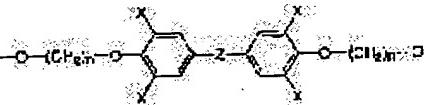
(30)Priority

Priority number : 95 1520 Priority date : 26.07.1995 Priority country : US
96 615938 14.03.1996 US

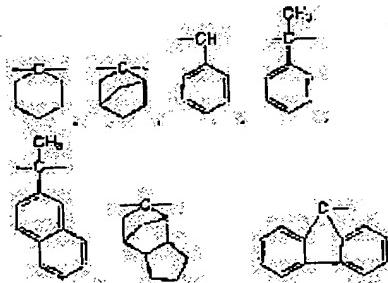
(54) PATTERN TRANSFER (IMAGE 1) FOR PRODUCTION OF LENSLET ARRAY BY USING SPECIAL POLYESTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a lenslet array for an image sensor having an improved lenslet forming layer by providing the surface of a substrate or the layer on the substrate with a polyester lenslet forming layer including a repeating unit of a specific structure.



SOLUTION: This method consists of respective stages for providing the surface of the substrate or the layer on the substrate with the transparent polyester lenslet forming layer partially including the repeating unit of the structure of formula I, forming a thin etching stop layer on the lenslet forming layer, patterning this etching stop layer so as to form a mask correspond to the lenslets, subjecting the lenslet forming layer to anisotropic plasma etching according to the patterns and removing the etching stop mask and thermally refluidizing the patterned transparent layers so as to form the lenslets. The lenslet to collect light and to focus the light onto the photosensitive element of an electron image device is produced. In the formula, n denotes ≥2; X is selected from H, CH, etc., Z is selected from O, S, formula II, etc.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

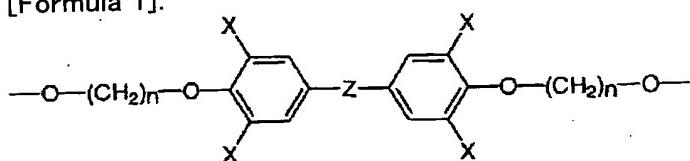
JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

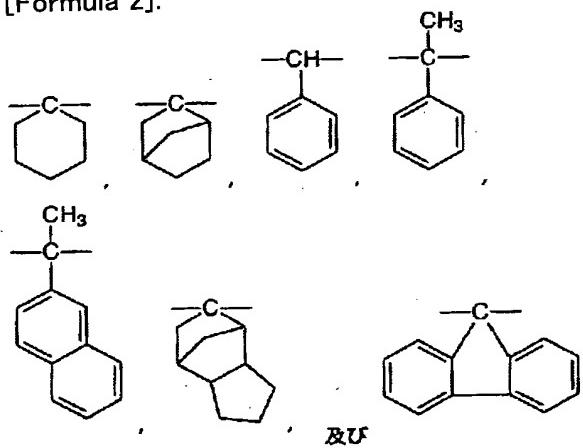
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] a) Prepare the transparent polyester lens let formative layer which contains selectively the repeat unit which has the following structure on the layer on a substrate or a substrate, and it is [Formula 1].



It is here, 2 or more than it; X is chosen from the group which n becomes from H, CH₃, Br, and Cl, and; Z is nothing, O, S and CH₂, C=O, SO and SO₂, CH-CH₃, CH₃-C-CH₃, CF₃-C-CF₃, CH₃-C-CH₂ CH₃, and [Formula 2].



&U

since -- it chooses from the becoming group -- having --;

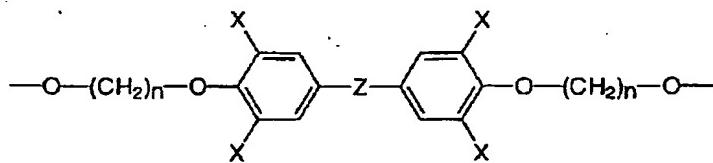
b) Patternize a dirty stop layer so that it may correspond to the lens let with which the thin dirty stop layer was formed and the pattern was formed on the transparent lens let formative layer and a mask may be formed.;

c) Carry out anisotropy plasma etching of the transparent lens let formative layer according to a pattern.;

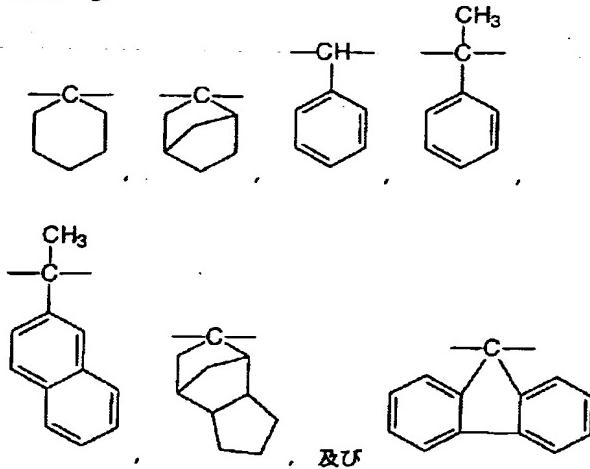
d) Remove a thin dirty stop mask.;

e) How to manufacture the lens let which consists of each phase of re-fluidizing thermally the clear layer patternized so that transparency lens let might be formed, collects light, and focuses it on the light-sensitive nature component of an electronic image machine.

[Claim 2] a) Prepare the transparent polyester lens let formative layer which contains selectively the repeat unit which has the following structure on the layer on a substrate or a substrate, and it is [Formula 3].



It is here, 2 or more than it; X is chosen from the group which n becomes from H, CH₃, Br, and Cl, and Z is nothing, O, S and CH₂, C=O, SO and SO₂, CH-CH₃, CH₃-C-CH₃, CF₃-C-CF₃, CH₃-C-CH₂ CH₃, and [Formula 4].

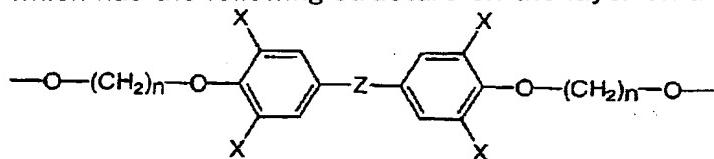


since -- it chooses from the becoming group -- having --;

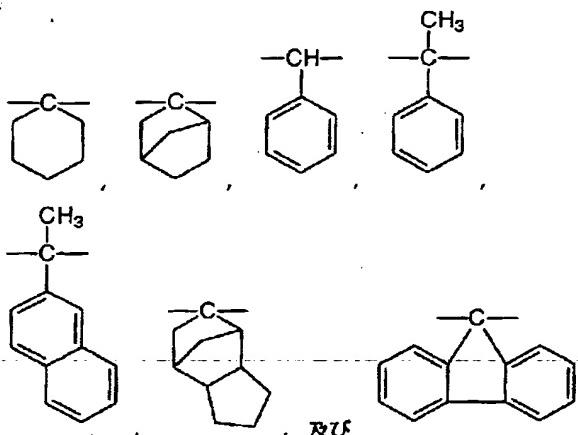
- b) Patternize a dirty stop layer so that it may correspond to the lens let with which the thin dirty stop layer was formed and the mask pattern was formed on the transparent lens let formative layer and a thin light-sensitive nature resin mask may be formed on a dirty stop layer.;
- c) Imprint the pattern of a light-sensitive nature resin mask in a thin dirty stop layer by etching.;
- d) Carry out anisotropy plasma etching of the transparent lens let formative layer according to a thin dirty stop mask pattern.;
- e) Remove a thin dirty stop mask.;
- f) How to manufacture the lens let which consists of each phase of re-fluidizing thermally the clear layer patternized so that transparency lens let might be formed, collects light, and focuses it on the light-sensitive nature component of an electronic image machine.

[Claim 3] a) Prepare the first thin dirty stop layer on flattening / spacer layer formed on the layer on a substrate or a substrate, and patternize a dirty stop layer so that a mask may be formed on the first thin dirty stop layer.;

b) Prepare the transparent polyester lens let formative layer which contains selectively the repeat unit which has the following structure on the layer on a substrate or a flattening layer, and it is [Formula 5].



It is here, 2 or more than it; X is chosen from the group which n becomes from H, CH₃, Br, and Cl, and Z is nothing, O, S and CH₂, C=O, SO and SO₂, CH-CH₃, CH₃-C-CH₃, CF₃-C-CF₃, CH₃-C-CH₂ CH₃, and [Formula 6].



since -- it chooses from the becoming group -- having --;

- c) Patternize the second film so that it may correspond to the lens let with which the second thin dirty stop layer was formed on the transparent lens let formative layer, and the second mask pattern was formed and the second mask may be formed.;
 - d) Carry out anisotropy plasma etching of the transparent lens let formative layer according to the second thin dirty stop mask pattern.;
 - e) Carry out anisotropy plasma etching of flattening / the spacer layer according to the first thin dirty stop mask pattern.;
 - f) Remove the part and the second thin dirty stop mask with which the first thin dirty stop mask was exposed.;
 - g) How to manufacture the lens let which consists of each phase of re-fluidizing thermally the transparency lens let formative layer patternized so that transparence lens let might be formed, collects light, and focuses it on the photosensitive component of an electronic image machine.
-

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
 - 2.**** shows the word which can not be translated.
 3. In the drawings, any words are not translated.
-

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] Cross-reference Joseph of related application The United States patent applications 08/369235 of January 6, 1995 application by F.Revelli etc. are quoted as reference.

[0002]

[Field of the Invention] This invention relates to the special polyester used in order to form the lens let array for solid state image sensors.

[0003]

[Description of the Prior Art] A solid-state imaging machine is; image formation part (namely, lens) and

the image photography part (namely, electronic image sensor device) which consist of two main parts. An image is projected on the front face of the electronic image sensor with which an image is uniformly divided into many small image elements or "pixels" on the front face with a lens. These pixels are dramatically small and typical magnitude is the range near 100 micron from 10 microns. It is the silicon chip with which the photodiode array was manufactured so that it might relate to a photodiode component with each single pixel on it typically in itself [electronic image sensor].

[0004] The subset of an electronic sensor is known as a "INTARAIN" device. In these devices, the field of a photodiode is notably smaller than that of a pixel. Although optical shielding has light for example, in a pixel field, rear-spring-supporter arrangement of it is carried out to pixel fields other than a photodiode so that incidence may not be carried out to the migration gate which is the outside of a photodiode, or other light-sensitive device components like a shift register. Therefore, if an optical concentration element of a certain kind like lens let is not arranged between the light source and a photodetector, imaging of the light which carries out Iriki on the pixel of pinpointing of the outside of a photodiode field is not carried out. 1 lens let must be appropriately arranged for the desirable description of a lens let array about a photodiode array. 2) Lens let must be appropriately estranged from a photodiode. Or in alternative, the focal distance of the lens let obtained must carry out distance, an outline, etc. between lens let and a photodiode, and must be in a refractive index and radius of curvature, and it must become like. 3) Lens let must be optically transparent, and it must be maintained also under an environmental condition, in order that 4 lens let may make min light by which imaging is not carried out, it approaches as much as possible and must be estranged, and 5 lens let must be uniform as much as possible.

[0005] The micro-lens structure and the manufacture process which were accumulated are "A High Photosensitivity IL-CCD Image Sensor with Monolithic Resin Lens Array" International by Y.Ishihara etc. to a cylindrical-lens let array. Electron Devices To the globular form lens let array, it is indicated by Meeting, 1983, and pp.497-500 at U.S. Pat. No. 4689291 by Popovic etc. The description of both these approaches is summarized by drawing 1. According to (A) of drawing 3, the thick layer of photosensitive resin is deposited on flattening / spacer layer 14 of the organic substance, and is patternized by the shape of a split (in the case of the former), and the lens let pre cursor structure [being cylindrical (in the case of the latter)] 12 in photolithography. It deposits directly on the front face of a solid state image sensor organic substance flattening / in itself [spacer layer 14]. Flattening / spacer layer 14 is deposited also on other layers deposited on the front face of a solid state image sensor, and it deals in it. These additional layers contain the patternized coloring matter light filter array (as [find / in a color solid-state imaging device]), an optical shielding layer, or other flattening layers. The lens let pre cursor structure 12 of the shape of these cylinder is enough heated, in order that they may re-fluidize, and thereby, the lens let 16 (see the (B) of drawing 5) of the shape of a semicircle column or a semi-sphere is formed. There are some problems in such an approach of forming a lens let array. Above all, to an electronic color picture-ized machine, especially typical light-sensitive resin contains the absorption component in the blue field of a visible spectrum. This produces the distortion of the color spectrum "is seen" according to a photodetector array through the array of an adjoining light filter, or "yellow-ization" of a scene. Color distortion increases with time amount by oxidation of resin further again. The second difficulty of the approach of forming this lens let array is that the resolution by which light-sensitive nature resin is patternized is restricted with the thickness of a resin layer. The more a resin layer is thick, the lens let within an array is separated further, therefore, the more the optical collector efficiency of an array decreases. In order to cause the desired focus effectiveness, the deflection (sag) of the lens let obtained when a resin layer was re-fluidized on the other hand must be thick enough so that fully. Therefore, the highest possible amendment effectiveness cannot be acquired in the lens let array manufactured by this approach.

[0006] A sensor must be equal to sterilization at the temperature which rose to medical imaging application. The glass transition temperature (T_g) of the photoresist of almost all marketing is so low

that lens let becomes useless by sterilization. Moreover, yellow-izing is remarkable at especially the temperature that rose. It has proposed that the manufacturing technology of lens let avoids some of difficult above in alternative. Optical lithography patterning and a lens formation function were separated by these techniques. Light-sensitive nature resin is offered as both a patterning means and lens means forming with the above-mentioned technique.

[0007] Drawing 4 shows the alternative-approach indicated by the Japan disclosure patent specification common 4-226073 (1992) by Y.Hokari. It is SiO₂ which deposits the lens let formative layer 18 on the front face of the organic flattening spacer layer 14, and then it deposits on the front face of an electronic image sensor chip with this drawing. It is made from a transparent inorganic material [like]. A thick light-sensitive resin layer is deposited on the lens let formative layer 18, and it is patternized so that the pre cursor 12 may be formed ((A) of drawing 4). Resin pre cursor is deformed into the form of a semicircle by temperature re-fluidization next ((B) of drawing 4). As shown in (C) of drawing 4 R>4, the inorganic transparency lens let 20 is formed with the imprint object of the pattern of the lens configuration formed by re-fluidizing resin to the lens let formative layer 18 by reactive ion etching. Next, SiO₂ As shown in (D) of drawing 4, in order to form the lens let covering film 22, it deposits selectively only on the front face of the inorganic transparency lens let 20 with "the spin on glass" or SOG technique known well. Spacing between lens let decreases to zero substantially by such approach, and this increases the optical imaging effectiveness of lens let. One difficulty of this approach is SiO₂. It is forming especially the thick layer (for example, 10 microns) of an inorganic material [like] on the organic base. A deposition technique like RF (radio frequency) sputtering needs the assembly time of several hours, in order to form such a thick layer. Into such long assembly time, the organic base becomes an elevated temperature, so that it is enough to decompose. Furthermore, the thick layer of an organic material is mechanically unstable, and is in the inclination which produces a crack and exfoliation again. In addition, an SOG film needs to be processed at the temperature of 400-degreeC so that [a consistency] it may be raised enough. It is clear that the elevated temperature's about deposition of the inorganic layer of a thick film it is nonconformance to both an electronic image sensor substrate and an organic layer. In order to imprint a lens pattern in an inorganic layer in organic resin faithfully eventually, it is extremely difficult to control reactive-ion-etching conditions. Organic and exact etching conditions which are the same must be found out. The ununiformity of the fluctuation from these conditions or etching conditions produces formation of the lens let array which cannot be received. Reactive ion etching produces the rude lens let surface finish which cannot be received again.

[0008] Other alternative-approaches of lens let manufacture are indicated by the Japan disclosure patent specification common 3-297167 (1991) by H.Kawashima etc. With reference to drawing 5, thick (namely, several microns) transparent inorganic flattening / spacer layer 24 are deposited on the front face of an electronic image sensor chip. And the thick (namely, 2 to 10 microns) organic lens let formative layer 26 is deposited on flattening / spacer layer 24. This lens let formative layer is made from transparent thermoplastic resin like **, such as PMMA (polymethylmethacrylate) and PGMA(poly GURISAIJIRU methacrylate) PMIPK (poly methyl isopropenyl ketone). Next, the first light-sensitive nature resin layer 28 is deposited on a lens let layer, as shown in (A) of drawing 3. The pattern is imprinted by the lens let formative layer by oxygen plasma etching after optical lithography-patternizing of the first light-sensitive resin layer ((B) of drawing 5). Inorganic flattening / spacer layer 24 is served as a dirty stop (etch-stop) to an oxygen plasma-etching process. The first light-sensitive nature resin mask 30 is removed by the bleedoff (release) solution (**, such as ethanol and an acetone) so that it may leave the organic lens let pre cursor 32 in thermoplastics. And a transparency micro-lens array is formed by re-fluidizing lens let pre cursor structure thermally, in order to form the organic lens let 34 shown in (C) of drawing 5. Spreading and the patterning of the second of the light-sensitive nature resin etching mask 36 which are shown in the reference at (D) of drawing 5 R>5 are indicated. A wet etching solvent is used in order to remove the parts of transparency inorganic flattening / spacer layer 38 which are not desirable, and residual resin is removed by solvent like ethanol as shown in (E) of

drawing 5 . Flattening / spacer layer needs to be patternized in order to provide the electric contact of each electronic imaging machine with access. Some of these imaging machines are manufactured on a single silicon wafer, and it is cut in the shape of a pip by the device divided into the degree. When it is patternized before flattening / spacer layer carried out the spin coat of the lens let formative layer, ununiformity coating of the lens let formative layer occurs. This causes the heterogeneity of a lens let array shortly. The manufacture sequence indicated by drawing 5 is designed so that this problem may be avoided.

[0009] As the above-mentioned reference of Hokari was indicated, deposition of a thick inorganic layer has many problems by usually long assembly time, high process temperature, or those both. The reference of Kawasima cannot bear the corrosion according [almost all organic light-sensitive nature resin] to oxygen plasma etching again. Lack of this selectivity means that a resin mask corrodes, and the semi-sphere mold lens let formed in the lens let pre cursor structure formed in imperfection, therefore imperfection produces it by etching a thick thermoplastics layer. Before the selectivity of light-sensitive nature resin appears in it being equal to the exposure to a long oxygen plasma dirty process enough and even a certain case re-fluidizes thermoplastics, inorganic flattening / spacer layer is problems after the difficulty and the patterning which remove the remaining resin. The solvent (ethanol, acetone) used for removing a photoresist dissolves organic thermoplastics again.

[0010] : which shows the demand of a lens formation ingredient effective in below -- 1 An ingredient is colorlessness, does not have dispersion and maintains this transparency over a prolonged activity. It is continuously exposed especially to light, and temperature may rise quietly or must not become yellow. 2) The shape of dome shape must be formed by re-fluidizing with heat at the temperature below 180-degreeC. At an elevated temperature, the electronic component under a light filter array and a micro lens is damaged.

[0011] 3) A micro lens holds the configuration and optical quality, when put to autoclave conditions (it is 24 hours at 135-degreeC). Tg of a lens ingredient must be 2 of a demand and 3 must be from an outline 130 to 150-degreeC.

4) The refractive index of a micro-lens ingredient must be high in order to offer a sufficiently short focal distance. Ideally, a replacement ingredient must show the refractive index near the photoresist used as lens let now, and is $n = 1.61$ here. In a certain case, even the ingredient of a higher refractive index is useful. An ingredient must show a low birefringence after *** fluidization.

[0012] 5) A micro-lens ingredient is the end of a manufacture process, and must not be damaged with the solvent used in order to remove a dicing protective layer (DPL).

6) A micro-lens ingredient must be firmly pasted up on the substrate.

7) The process which forms a micro lens does breakage to no components of a sensor. The device engine performance must not be influenced.

[0013] 8) A micro-lens formation process must be able to be manufactured. A harmful ingredient and a harmful solvent must be avoided. A micro-lens ingredient must be easily [at an expensive price and] available.

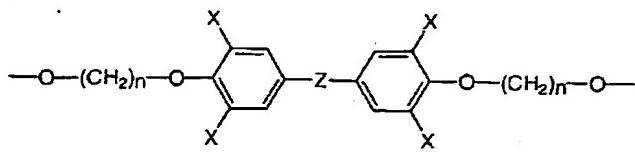
[0014]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, it is in the object of this invention offering the lens let array for image sensors which conquers the above-mentioned difficulty and has the improved lens let formative layer.

[0015]

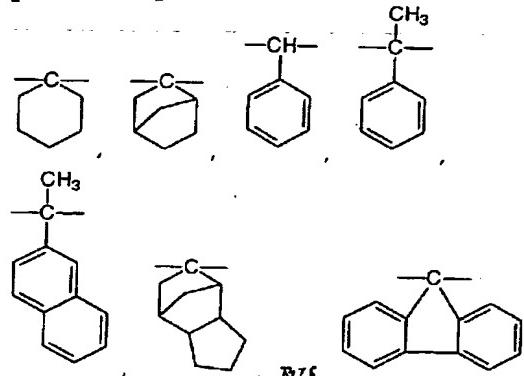
[Means for Solving the Problem] This object prepares the transparent polyester lens let formative layer which contains selectively the repeat unit which has the following structure on the layer on a substrate or a substrate, and is [0016].

[Formula 7]



[0017] It is here, 2 or more than it; X is chosen from the group which n becomes from H, CH₃, Br, and Cl, and Z is nothing, O, S and CH₂, C=O, SO and SO₂, CH-CH₃, CH₃-C-CH₃, CF₃-C-CF₃, CH₃-C-CH₂CH₃, and [0018].

[Formula 8]



[0019] since -- it chooses from the becoming group -- having --;

- b) Patternize an etching halt layer so that it may correspond to the lens let with which the thin etching halt layer was formed and the pattern was formed on the transparent lens let formative layer and a mask may be formed.;
- c) Carry out anisotropy plasma etching of the transparent lens let formative layer according to a pattern.;
- d) Remove a thin etching halt mask.;
- e) It consists of each phase which changes thermally the clear layer patternized so that transparency lens let might be formed re-flooding (reflow), and is attained by the approach of manufacturing the lens let which collects light and focuses it on the light-sensitive nature component of an electronic image machine.

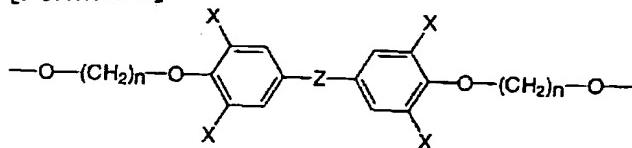
[0020]

[Embodiment of the Invention] In this invention, in order to avoid difficult many about the conventional technique, the so-called "three-layer (trilayer)" process technique is used. The mask (RIE-PCM) system (portable conformable) which can be three-layer reactive-ion-etching-portable formed is known for IC industry as a means to form the structure of having a high aspect ratio in an organic flattening layer. J.M. Moran and D.J. Maydan (Journal of Vacuum Science Technology, 1979 and 16, pp 1620-1624) are SiO₂ three layers. The versatility and process compatibility of RIE-PCM were shown first. The critical-like process phase of a three-layer RIE-PCM system is thick spin coating of organic flattening / spacer layer, and SiO₂. Exposure through the plasma CVD (chemical vacuum deposition) of the film of an inorganic material or RF spatter coating, spin coating of a light-sensitive nature resin layer, and a suitable mask, the development of a pattern, etching of the exposed organic material, and the imprint to the organic layer of the pattern by the oxygen plasma RIE are included. [like] The advantage of this process is needed in order that only the film of light-sensitive nature resin may patternize a thin inorganic layer. Next, a thin inorganic layer acts as the dirty stop or dirty mask to the oxygen plasma RIE, and the property of the anisotropy of etching produces the vertically near wall in thick organic flattening / spacer layer.

[0021] The description it is featureless in the lock of this invention is explained with reference to drawing 6 . The spin coat of organic flattening / the spacer layer 14 is carried out on the silicon chip with which the transparency polyester lens let formative layer 40 continues. Flattening / spacer layer 14

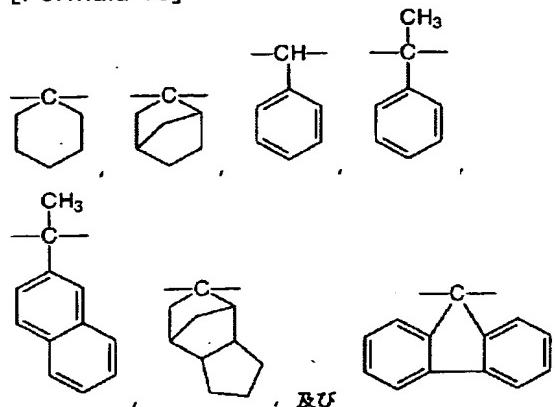
is deposited as mentioned above on the layer formed on the silicon chip substrate. The polyester lens let formative layer 40 is : [0022] which contains selectively the repeat unit which has the following structure.

[Formula 9]



[0023] It is here, 2 or more than it; X is chosen from the group which n becomes from H, CH₃, Br, and Cl, and; Z is nothing, O, S and CH₂, C=O, SO and SO₂, CH-CH₃, CH₃-C-CH₃, CF₃-C-CF₃, CH₃-C-CH₂CH₃, and [0024].

[Formula 10]



[0025] since -- it is chosen from the becoming group. The structure of the polymer which suits above, a presentation, and a physical characteristic are shown in tables 1-5. Desirable mixing has the glass transition temperature near 140-degreeC, and a refractive index near 1.61. The solubility of the polymer within the solvent generally used for spin casting was best when an aromatic series glycol contained a big side group (side group).

[0026]

[A table 1]

表1 ポリ(イ-テル,エスカル)の合成

例	構造 ^a	T _g ^b	n ^c
1		141 °C	1.625
2		134 °C	1.62
3		—	—
4		128 °C	ND ^d

[0027]

[A table 2]

表2 素(E-テル,エスチル)の合成

5		120 °C	ND ^d
6		—	—
7		127 °C	1.62
8		148 °C	ND ^d
9		—	—

[0028]

[A table 3]

表3 素(E-テル,エスチル)の合成

10		134 °C	1.63
11		138 °C	ND ^d
12		—	—
13		141 °C	1.63
14		ND ^d	ND ^d

[0029]

[A table 4]

表4 利(イ-テル,エステル)の合成

15		—	—
16		126 °C	1.58
17		107 °C	1.62
18		—	—
19		120 °C	1.62

[0030]

[A table 5]

表5 利(イ-テル,エステル)の合成

20		108 °C	ND ^d
21		—	—
22		98 °C	1.61

[0031] Number a in structure The component (in unit of a mol) of monomer supply is expressed. b It is the glass transition temperature by ** DSC (middle point). c It is 632.8nm in refractive index in the analysis in ***** mode. d It does not *****. A polymer 9, 9-screw (4. -(2-hydronium oxyethoxy

phenyl)- the fluorene has the physical characteristic which was excellent to the proposed application) This monomer is :1 which has some advantages structurally. That firmness draws glass transition temperature also with the high twist which can be attained using an acrylic bridge formation group. [0032] 2) The fluorenyl residue of bulk is located at right angles to the base of a polymer, and it extends, this checks crystallization in a polymer, and solubility is improved compared with a easier derivative. 3) Aromatic series structure conjugate [the] offers a comparatively high refractive index. 4) A component with a big refractive index is in the polymer chain which contributes to decreasing stress double refraction by parallel and vertical both.

[0033] 5) The repeat unit is dramatically stable at thermal and photochemistry--both. Other monomers are used from a different reason. For example, in order to improve the solvent endurance of the lens let in question, 4.4 '- screw (2-hydronium oxyethoxy) benzophenone or 4.4'-screw (2-hydronium oxyethoxy) diphenylsulfone is contained at a polymer-ized reaction, and it deals in it.

[0034] Deposition of the transparency lens let formative layer 40 is followed, and it is SiO₂. The film 42 of an inorganic material [like] accumulates. this layer -- thickness -- at most -- only 100 to 500A is needed and it deposits by one of some the approaches containing RF-sputtering, plasma CVD, heat vacuum evaporationo, and SOG. It is prepared as a temporary dirty stop and this thin inorganic layer is SiO₂. It does not need to be limited. Although other candidates of an inorganic dirty stop ingredient contain Si₃N₄, silicon, germanium, amorphous carbon, titanium or organic metal glass, and a polymer, it is not limited to this. The spin coat of the film of light-sensitive nature resin is carried out on lamination structure following a dirty stop layer. Furthermore, :1 or the light-sensitive resin layer of about 2000A thinness which does not need to be thick is very enough as this light-sensitive layer. It is possible, because is used only in order that a photoresist may patternize a dirty stop layer, and is not used in order to form lens let itself. As shown in (A) of drawing 6 , light-sensitive nature resin is exposed and developed with a suitable mask. The thin light-sensitive nature resin mask pattern 44 is sent to the thin dirty stop layer 42 by wet or the dry etching technique, in order to form the thin dirty stop mask 46 continuously ((B) of drawing 6), and it is again sent to the transparency organic lens let formative layer by oxygen plasma etching ((C) of drawing 6). The thin inorganic dirty stop mask 46 is highly formed as an alternative dirty stop, and protects a lower organic material from etching by the oxygen plasma. The wall into which the high anisotropy of the oxygen plasma RIE and the high selectivity of an inorganic dirty stop, therefore the lens let formative layer were etched is what that produces the lens let footprint (footprint) formed good, and enables separation smaller than that between each lens let is vertically near. the effective light collection field where this is bigger -- or if it puts in another way, big collector efficiency will be brought [rather than] about to each lens let. An etching process is ended after the above-mentioned time interval which is suitable so that spacing may be thoroughly removed in these fields in which the transparency lens let formative layer is not protected by the inorganic dirty stop mask. Furthermore, it is not important because is not criticality-like [spacing of oxygen plasma etching], and will not be collected, however it may carry out light which carries out incidence to these fields when :flattening / spacer layer 14 is selectively etched in the field between lens let. It remains, as the polyester transparency lens let pre cursor 48 of a lens let formation ingredient is shown in (D) of drawing 6 after clearance of the thin inorganic dirty stop mask patternized by wet [standard] or the dry etching technique. The configuration of such structures changes with thermal re-fluidization of an organic transparency lens let formation ingredient to the outline polyester transparency lens let 50 ((E) of drawing 6).

[0035] Since it above usually interconnects electrically in each imaging vessel, it is necessary to patternize organic flattening / spacer layer. One possibility is patterning organic flattening / spacer layer before a lens let manufacture sequence, as shown in drawing 6 . However, this approach is not desirable, because produces an uneven lens let deflection as explained in relation to the above-mentioned reference of Kawashima. Other possibility carries out the spin coat of the second photoresist layer on; i.e., the completed lens let array, which is using the approach proposed with the reference of

the same Kawashima, exposes a resist by the suitable pattern, etches flattening / spacer layer, and removes a resist with a suitable solvent eventually. However, each of these is approaches which are not desirable. It is because spreading and clearance of a resist cause the dissolution of the completed organic lens let.

[0036] Drawing 7 shows the second example of this invention, and this avoids such difficulties by using the second inorganic dirty stop layer which patternizes flattening / spacer layer, after spin coating of the lens let formative layer is carried out. The spin coat of organic flattening / the spacer layer 14 is carried out on the layer on a device substrate or a device substrate by referring to (A) of drawing 5 . Next, the first thin inorganic dirty stop layer 52 is deposited on flattening / spacer layer following the first thin light-sensitive nature resin layer. The first thin light-sensitive nature resin layer is patternized in optical lithography with the photo mask which forms the side boundary of flattening / spacer pad ((A) of drawing 7). The pattern which obtains the first thin light-sensitive nature resin mask 54 is explained in front, in order that that the first thin dirty stop layer 52 imprints with wet or a dry etching technique may form the dirty stop mask 56 following clearance of the first mask ((B) of drawing 7). The spin coat of the polyester transparency lens let formative layer 58 is carried out on the first dirty stop mask 56, and it deposits the second thin inorganic dirty stop layer 60 on this lens let formative layer. The spin coat of the second thin resist layer 62 is carried out, and it has a profile eventually drawn by the pattern corresponding to the footprint of each lens let in optical lithography. The second thin resist mask 62 is arranged so that it may align at accuracy about the first dirty stop mask 56 which is downward ((C) of drawing 7). A resist pattern 62 is imprinted by the second dirty stop layer 60 with wet [above] or a dry etching technique, in order to form the second thin dirty stop mask 64, as shown in (D) of drawing 7 . This pattern is shortly imprinted by the lens let formative layer by the oxygen plasma RIE. the plasma -- as for dirty time amount, flattening / spacer pad 68 is formed for the polyester transparency lens let pre cursor 66 -- simultaneously, it is set up so that it may be formed ((E) of drawing 7). It is prepared as a dirty stop for the patternized layer 56 to prevent the corrosion of organic flattening / spacer pad in the field between cylinder-like lens let pre cursor structures, and the mask for forming the limitation of the side of flattening / spacer pad simultaneously is prepared. It is used in order that wet or a dry etching process may remove the exposed inorganic dirty stop which is shown in (F) of drawing 7 , and eventually, lens let pre cursor structure is thermally re-fluidized, in order to form the polyester transparency lens let 72, as shown in (G) of drawing 7 . Tg of organic flattening / spacer pad 68 is chosen so that more highly [it] than Tg of a lens let formation ingredient. Thus, flattening / spacer pad 68 maintains the configuration during heating and re-fluidization of lens let pre cursor structure. As mentioned above, the homogeneity of the thickness of the polyester transparency lens let formative layer 58 is maintained, because flattening / spacer layer is patternized following deposition of this layer. Furthermore, the homogeneity of the thickness of flattening / spacer pad 68 is maintained by existence of the dirty stop mask 56 again. The dirty stop mask 70 patternized eventually offers the additional function to restrict floating to the side of that, when being heated so that lens let pre cursor may form the polyester transparency lens let 72.

[0037] The three-layer RIE-PCM process approach explained above within the example of both this inventions is the three-layer depths (Deep) UV. Being substituted by the PCM approach is clear to this contractor, in this case, inorganic -- a thin film dirty stop layer is replaced with the thin film of the ingredient which is depths UV blocking like a germanium-selenium. Furthermore, the lens let formative layer must be depths UV sensitivity again.

[0038] It is substituted for both the light-sensitive nature resin layers and dirty stop layers in an example of this invention by the single light-sensitive nature resin layer containing silicon or a metallic element like tin, and deals in them. In the first example, the process phase shown in (A) of drawing 6 is thoroughly removable. The light-sensitive nature resin mask 44 thin at (B) and the thin inorganic dirty stop mask 46 of drawing 6 are replaced in the light-sensitive nature resin layer containing a single thin (for example, thickness of 2000 to 6000A) metallic element. The process phase similarly shown in (A) of

(C) of drawing 7 and/or drawing 7 is removable in the second example of this invention. The spin coat of the light-sensitive nature ingredient containing a metallic element is carried out, it is exposed and it is developed by the useful approach. When put to Oxygen RIE, these ingredients are above SiO₂. Or it changes into the heat-resistant metallic oxide offered as a dirty stop ingredient instead of other inorganic materials selectively. For example, which of the metal ("Electronic and Photonic Properties of Polymers", M.J.Bowden, S.R.Turner, eds., American Chemical Society:Washington DC, 1988, pp 158-166) content photoresist ingredient reviewed by T.Iwayanagi etc. can be used. This alternative-operation combines the function and dirty stop layer of light-sensitive nature resin, and has the advantage that this offers an easy process. The compound metallic oxide / organic metal polymer by which it remains after Oxygen RIE on the other hand show the fault that it is difficult to exfoliate. This ingredient is removed by Freon RIE in front of RIE which used Oxygen RIE or the gas which contains the mixture of both oxygen and Freon in alternative. The resolution from which the second fault is acquired in the alternative-like process is not higher than that of the above-mentioned three phase process. Finally in the second example of this invention, the part (it corresponds to 70 [of drawing 7] of (F)) of the first thin dirty stop mask with which, as for the third fault, it was patternized directly under polyester transparency lens let pre cursor (66 [of drawing 7] of (F)) is not removed. This produces the absorption which is not desirable according to the above-mentioned "yellow-izing" phenomenon. The example 14.4 'composition 4.4 of - screw (2-hydronium oxyethoxy) benzophenone'-dihydroxy-benzophenone (50.5g, 0.233 mols) was dissolved in the solution (0.70 mols) which melted sodium hydronium oxide 28g to water 200mL. The solution was stirred mechanically and warmed by about 60-degreeC. 2-chloroethanol (41.3g, 0.513 mols) was slowly added over 30 minutes. 20-chloro ethanol 10g (0.12 mols) of an addition was added 3 hours after, and the reaction continued for 4 hours. Mixture was cooled by 23-degreeC, and the filter of the product which precipitated was carried out, it was rinsed, and was dried. 53.2g (75%) of white solid-states was obtained from ethanol/THF after recrystallization. [0039] 1H NMR(300MHz and DMSO-d6) delta -- 3.7 (m, 4H) and 4.08 (t, J= 4.8), 4.91 (t, J= 5.5, 2H), 7.06 (7 d, J= 8, 4H) 7.66 (6 d, J= 8, 4H).

Example 29, 9-screw (4 -(2-hydronium oxyethoxy phenyl)- the composition 9 of a fluorene, 9-screw (4. -(2-hydronium oxy-phenyl)- by mechanical stirring between 6 hours, the mixture of fluorene 84.4g (0.241 mols), and 3.3g (0.024 mols) of potassium carbonate and the 18-crown -6 of the amount of the catalyst in xylene 400mL flowed back, and was heated) [46.7g (0.53 mols) of ethylene carbonate, and] Mixture was cooled slowly to the room temperature and the solvent was moved from the precipitate product. The obtained white solid-state was washed by the ligroin (in order to prevent formation of a gum-like mass), and was dried under the nitrogen air current. The product was *****ed from the methanol and 70.4g (67%) of white powder was obtained.

[0040] 1H NMR(300MHz, CDCl₃) delta 2.0 (s, 2H), 3.9 (br s, 4H), 4.02 (t, J= 4.3, 4H), 6.76 (d, J= 8.8, 4H) and 7.12 (d, J= 8.7, 4H), and 7.25(m, 4H). -- 7 and 75 (d, J= 7.4, 2H). FD-MS m/e 483 (M+).

Example 3 dimethyl terephthalate 27.7g (0.143 mols) and 9, 9-screw (4. -(2-hydronium oxyethoxy phenyl)- fluorene 46.9g (0.107 mols), ethylene glycol 4.5g (0.072 mols), 336mg of zinc acetate dihydrates, and 190mg [of antimony trioxides] mixture were set to 200-degreeC under nitrogen) Nitrogen is :200-degreeC 1 hour, and 220-degreeC 1 hour, and 240-degreeC 2 hours. [when the following temperature programs were carried out while being slowly bubbled through the melt] It was substituted for installation of nitrogen by mechanical stirring, and melt was stirred under the vacuum (about ten to 2 torr) for 3 hours. After being cooled by the room temperature, the flask was destroyed and an open eclipse and contents were dissolved in the warm dichloromethane of about 700 mL(s). In order to remove a residual catalyst and a residual glass piece, the filter of the solution was carried out through the pad of cerite (Celite), and the polymer precipitated within the superfluous methanol in a blender. The filter of the product was carried out and it was dried within vacuum oven for two days by 80-degreeC. Yield: Polymer 64.1g of white powder (95%). An improvement of the light transparency offered by this invention is clearly shown by comparing drawing 1 (conventional technique) with drawing 2 R> 2

(ingredient of this invention). Drawing shows the graph of newly many years past-prepared % permeability of a lens let ingredient, and wavelength. The absorption which the ingredient of the conventional technique is on shorter wavelength, and cannot be permitted is shown, and this is getting worse gradually, when an ingredient passes in 85-degreeC on the 45th (drawing 1). The ingredient of the example of this invention does not show the absorption which is not desirable by both after beginning and 85-degreeC 90 days pass (drawing 2).

The approach from 3 follows below four examples. Dimethyl terephthalate 18.6g (0.096 mols) and 9, 9-screw (4. -(2-hydronium oxyethoxy phenyl)- fluorene 25.2g (0.101 mols), ethylene glycol 3.2g (0.52 mols), the zinc acetate dihydrate of the amount of a catalyst, and an antimony trioxide were used) The 34.2g polymer was obtained.

The polyester of example 5 resemblance is compounded following the approach from Example 3. Dimethyl terephthalate, 2 and 2'-(1-methylethylidene) screw [4 and 1-phenyleneoxy] bis-ethanol, and ethylene glycol were used.

The approach from 3 follows below six examples. Dimethyl terephthalate 2.86g (0.015 mols) and 9, 9-screw (4. -(2-hydronium oxyethoxy phenyl)- fluorene 4.85g (0.011 mols), ethylene glycol 1.0g (0.016 mols), the zinc acetate dihydrate of the amount of a catalyst, and an antimony trioxide were used) The 6.7g polymer was obtained.

The approach from 3 follows below seven examples. Dimethyl terephthalate 2.7g (0.014 mols), dimethyl isophthalate 2.3g (0.012 mols) and 9, 9-screw (4. -(2-hydronium oxyethoxy phenyl)- fluorene 6.8g (0.016 mols), ethylene glycol 1.1g (0.018 mols), the zinc acetate dihydrate of the amount of a catalyst, and an antimony trioxide were used) The 10.0g polymer was obtained.

The polyester of example 8 resemblance is compounded following the approach from Example 3. 4-t-butyl isophthalate, 2 and 2'-(1-methylethylidene) screw [4 and 1-(2, 6-dichloro) phenyleneoxy] bis-ethanol, and ethylene glycol were used.

The approach from 3 follows below nine examples. Dimethyl terephthalate 6.14g (0.032 mols) and 9, 9-screw (4. -(2-hydronium oxyethoxy phenyl)- fluorene 8.77g (0.020 mols), 4.4'-screw (2-hydronium oxyethoxy) diphenylsulfone 1.35g (0.00040 mols), ethylene glycol 1.0g (0.016 mols), the zinc acetate dihydrate of the amount of a catalyst, and an antimony trioxide were used) The 13.3g polymer was obtained.

The approach from 3 follows below ten examples. Dimethyl terephthalate 2.05g (0.011 mols) and 9, 9-screw (4. -(2-hydronium oxyethoxy phenyl)- fluorene 3.01g (0.069 mols), 4.4'-screw (2-hydronium oxyethoxy) diphenylsulfone 0.18g (0.00053 mols), ethylene glycol 0.5g (0.008 mols), the zinc acetate dihydrate of the amount of a catalyst, and an antimony trioxide were used) The 3.8g polymer was obtained.

The polyester of example 11 resemblance is compounded following the approach from Example 3. A dimethyl 4-4'- biphenyl dicarboxy rate, 4, 4'-screw (2-hydroxy ethoxy) biphenyl and ethylene glycol were used.

The approach from 3 follows below 12 examples. Dimethyl terephthalate 10.0g (0.052 mols) and 9, 9-screw (4. -(2-hydronium oxyethoxy phenyl)- fluorene 12.4g (0.028 mols), 4.4'-screw (2-hydronium oxyethoxy) diphenylsulfone 4.3g (0.013 mols), ethylene glycol 1.6g (0.026 mols), the zinc acetate dihydrate of the amount of a catalyst, and an antimony trioxide were used) The 22.7g polymer was obtained.

The approach from 3 follows below 13 examples. Dimethyl terephthalate 4.5g (0.023 mols), - sulfonyl bis-benzoateg [0.5] (0.0015 mols) and 4 and dimethyl 4-4'4'-screw (2-hydroxy ethoxy) diphenylsulfone 8.1g (0.018 mols), ethylene glycol 0.77g (0.012 mols), the zinc acetate dihydrate of the amount of a catalyst, and an antimony trioxide were used. The 11.1g polymer was obtained.

The polyester of example 14 resemblance is compounded following the approach from Example 3. Diethyl 4, and 4' screw [- oxy-dibenzo eight, 1, and 1-] [4-(2-hydroxy ethoxy) phenyl] cyclohexane and ethylene glycol were used.

The approach from 3 follows below 15 examples. Dimethyl 2, 6-JINAFUSO eightsg [49.1] (0.203 mols) and 2, and 2'-(octahydro -4 and 7-methano-5H-indene-5-ylidene) screw (4, 1-phenyleneoxy)] bis-ethanol 41.1g (0.101 mols), ethylene glycol 9.9g (0.159 mols), the zinc acetate dihydrate of the amount of a catalyst, and an antimony trioxide were used. The 78.3g polymer was obtained.

The approach from 3 follows below 16 examples. Dimethyl terephthalate 23.1g (0.119 mols), 4.4'-screw (2-hydronium oxyethoxy) benzophenone 21.6g (0.071 mols), ethylene glycol 4.0g (0.064 mols), the zinc acetate dihydrate of the amount of a catalyst, and an antimony trioxide were used. The 23.2g polymer was obtained.

The polyester of example 17 resemblance is compounded following the approach from Example 3. Dimethyl 4, and 4' screw [- thio dibenzo eight, 1, and 1-] [4-(2-hydroxy ethoxy) phenyl] cyclopentene and ethylene glycol were used.

The approach from 3 follows below 18 examples. The zinc acetate dihydrate of the amount of dimethyl terephthalateg [10.0] (0.051 mols) and 2 and 2'-(octahydro -4 and 7-methano-5H-indene-5-ylidene) screw (4, 1-phenyleneoxy)] bis-ethanol 13.67g (0.0335 mols), ethylene glycol 1.4g (0.022 mols), and a catalyst was used. The 18.6g polymer was obtained.

The approach from 3 follows below 19 examples. Dimethyl terephthalate 8.0g (0.051 mols), 1-(2-naphthyl)-1 and 1-screw [4-(2-hydronium oxyethoxy) phenyl] ethane 10.8g (0.025 mols), ethylene glycol 1.4g (0.023 mols), the zinc acetate dihydrate of the amount of a catalyst, and an antimony trioxide were used. The 15.7g polymer was obtained.

The polyester of example 20 resemblance is compounded following the approach from Example 3. dimethyl 2 and 5 '- flange carboxylate, 2, 2'-(2, 2, 2-trifluoro-1-(trifluoromethyl) ethylidene) screw (4 and 1-phenyleneoxy) -- bis-ethanol and a butylene glycol were used.)

The approach from 3 follows below 21 examples. Dimethyl terephthalate 15.0g (0.077 mols), 1-(2-naphthyl)-1 and 1-screw [4-(2-hydronium oxyethoxy) phenyl] ethane 26.5g (0.062 mols); ethylene glycol 1.9g (0.031 mols), the zinc acetate dihydrate of the amount of a catalyst, and an antimony trioxide were used. The 34.3g polymer was obtained.

The approach from 3 follows below 22 examples. Dimethyl terephthalate 3.80g (0.020 mols), 4.4'-screw (2-hydronium oxyethoxy) diphenylsulfone 4.03g (0.012 mols), ethylene glycol 0.77g (0.012 mols), the zinc acetate dihydrate of the amount of a catalyst, and an antimony trioxide were used. The 5.8g polymer was obtained.

The polyester of example 23 resemblance is compounded following the approach from Example 3. dimethyl 2 and 5 '- pyridine dicarboxy rate, 2, 2'-(BAISHIKURO [2.2.1] hept-2-ylidene screw (4 and 1-phenyleneoxy) -- bis-ethanol and 1 and 4-cyclohexane dimethanol were used.)

The approach from 3 follows below 24 examples. Dimethyl terephthalate 14.5g (0.075 mols), 4.4'-isopropylidene screw [2-(2, 6-dibromo phenoxy) ethanol 28.4g (0.045 mols), ethylene glycol 2.7g (0.43 mols), the zinc acetate dihydrate of the amount of a catalyst, and an antimony trioxide were used. The 36.4g polymer was obtained.

[0041] This invention made the desirable example reference and has been indicated. However, modification and amelioration are made by this contractor, without leaving the range of this invention.

[0042]

[Effect of the Invention] :1 from which the improved polyester ingredient which offers the following advantages according to this invention was made This kind of Pori (ether, ester) is manufactured by melting polyesterification (polyesterification). A process is not expensive and trash hardly produces it.

[0043] 2) aromatic series diester ($\text{CH}_3\text{O}_2\text{C-Ar-CO}_2\text{CH}_3$) -- varieties are dramatically available as an initiation ingredient. The aromatic series glycol ($\text{HO-CH}_2\text{CH}_2\text{O-Ar'-O-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) demanded is marketed, or is easily compounded using an easy reaction from a commercial bisphenol (HO-Ar'-OH).

The several kg scale-up is easy. It is chosen and deals in these components so that high Tg and the high refractive index which are demanded may be offered.

[0044] 3) The presentation of a copolymer may be used so that the physical characteristic of an

ingredient may be adjusted to accuracy. Ethylene glycol is the little need at least from the need for composition. The fewer ethylene glycol in mixing in which is it, for example, the ratio of an aromatic series glycol and ethylene glycol changes, and it deals goes up in both Tg and a refractive index.

4) Hardly dissolving within the solvent used for the polymer which is polar a little [these] removing DPL is expected.

[0045] 5) The photochemistry stability of these polyester is excellent.

6) The lens currently explained here as compared with the existing ingredient has resistance by yellowization to time amount, and can bear an autoclave. The image sensor using these ingredients offers the competitive strength which was especially excellent in medical imaging application.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
 - 2.**** shows the word which can not be translated.
 - 3.In the drawings, any words are not translated.
-

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The absorption spectrum of the ingredient of the conventional technique for the lens let the time of depositing first and after time amount progress is shown.

[Drawing 2] The absorption spectrum of the ingredient by this invention for the lens let the time of depositing first and after time amount progress is shown.

[Drawing 3] The various phases of the conventional process which forms lens let are shown.

[Drawing 4] Other conventional phases (A-D) of a series of which form lens let are shown.

[Drawing 5] A series of conventional phases (A-E) of further others which form lens let are shown.

[Drawing 6] A series of phases (A-E) by this invention which forms lens let are shown.

[Drawing 7] A series of phases (A-G) by other examples of this invention which forms lens let are shown.

[Description of Notations]

12, 32, 48, 66 Lens let pre cursor structure

14, 24, 38 Flattening / spacer layer

16 34 Lens let

18, 26, 40, 58 Lens let formative layer

20, 50, 72 Transparency lens let

22 Lens Let Covering Film

28 Light-sensitive Nature Resin Layer

30, 36, 44, 54, 62 Etching mask

38 68 Flattening / spacer pad

42, 52, 60 Dirty stop layer

46, 56, 64, 70 dirty stop mask

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-152503

(43)公開日 平成9年(1997)6月10日

(51)Int.Cl.⁶
G 02 B 3/00
B 29 D 11/00
C 09 D 167/02
G 02 B 1/04
H 01 L 31/10

識別記号
7726-4F
PLD

F I
G 02 B 3/00
B 29 D 11/00
C 09 D 167/02
G 02 B 1/04
H 01 L 31/10

技術表示箇所
A
PLD
Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 18 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-194754

(22)出願日 平成8年(1996)7月24日

(31)優先権主張番号 001520

(32)優先日 1995年7月26日

(33)優先権主張国 米国(US)

(31)優先権主張番号 615938

(32)優先日 1996年3月14日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 590000846

イーストマン コダック カンパニー
アメリカ合衆国、ニューヨーク14650、ロ
チェスター、スティートストリート343

(72)発明者 ダグラス アール ロペロ

アメリカ合衆国、ニューヨーク 14580,
ウェブスター、フットヒル・サークル
1291

(72)発明者 ジョゼフ エフ レヴェリ

アメリカ合衆国、ニューヨーク 14625,
ロチェスター、ファーム・ブルック・ドラ
イヴ 95

(74)代理人 弁理士 伊東 忠彦 (外1名)

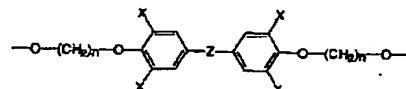
最終頁に続く

(54)【発明の名称】特殊なポリエステルを用いたレンズレット配列の製造のためのパターン転写方法

(57)【要約】 (修正有)

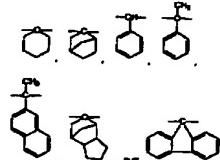
【課題】 基板上又は基板上の層上に繰り返しユニットを部分的に含む透明なポリエステルレンズレット形成層を設けることを含む光を集め、電子画像器の光感応性素子上にそれを合焦するレンズレットを製造する方法。

【解決手段】 a) 下記の構造を有するレンズレット形成層を設け、



ここでnは2又はそれ以上；XはH, CH₃, Br, C
1からなる群から選択され；Zは、なし、O, S, CH
2, C=O, SO, SO₂, CH-CH₃, CH₃-C
-CH₃, CF₃-C-CF₃, CH₃-C-CH₂C
H₃,

からなる群から選択され；b) 透明なレンズレット形成層上に薄いエッチトップ層を形成し、マスクを形成するようパターン化し；c) レンズレット形成層を異方性プラズマエッチングし；d) マスクを除去し；e) 透明レンズレットを形成するようパターン化された透明層を熱的に再流動化する。

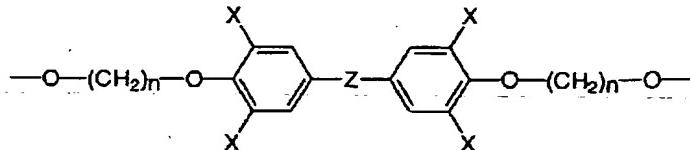


(2)

1

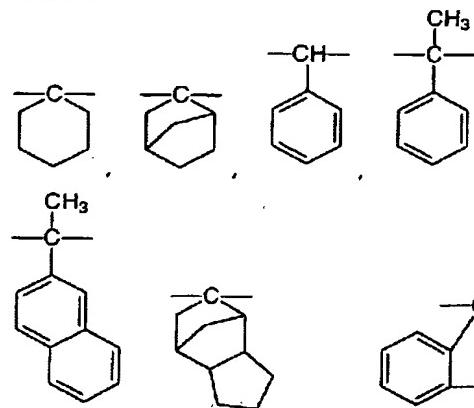
【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 基板上又は基板上の層上に下記の構造を有する繰り返しユニットを部分的に含む透明なポリ*

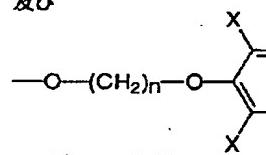


ここでnは2又はそれ以上；XはH, CH₃, Br, C₁からなる群から選択され；Zは、なし、O, S, CH₂, C=O, SO, SO₂, CH-CH₃, CH₃-C-CH₃, CF₃-C-CF₃, CH₃-C-CH₂CH₃,

【化1】



及び



ここでnは2又はそれ以上；XはH, CH₃, Br, C₁からなる群から選択され；Zは、なし、O, S, CH₂, C=O, SO, SO₂, CH-CH₃, CH₃-C-※

*エステルレンズレット形成層を設け、

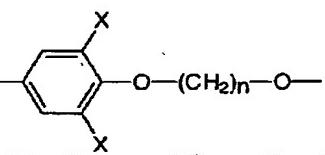
【化1】

からなる群から選択され；

- 10 b) 透明なレンズレット形成層上に薄いエッチストップ層を形成し、パターンが形成されたレンズレットに対応するようにマスクを形成するようエッチストップ層をパターン化し；
c) パターンに従って透明なレンズレット形成層を異方性プラズマエッチングし；
d) 薄いエッチストップマスクを除去し；
e) 透明レンズレットを形成するようにパターン化された透明層を熱的に再流動化する各段階からなり、光を集め電子画像器の光感応性素子上にそれを合焦するレンズレットを製造する方法。

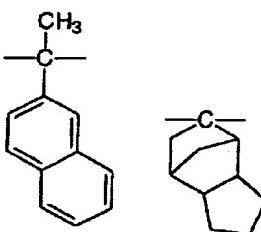
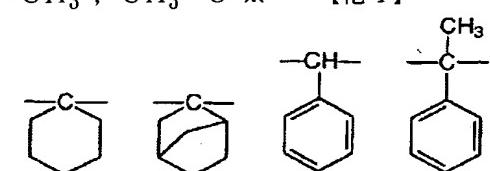
【請求項2】 a) 基板上又は基板上の層上に下記の構造を有する繰り返しユニットを部分的に含む透明なポリエステルレンズレット形成層を設け、

【化3】



※-CH₃, CF₃-C-CF₃, CH₃-C-CH₂CH₃, H₃,

【化4】



からなる群から選択され；
b) 透明なレンズレット形成層上に薄いエッチストップ層を形成し、マスクパターンが形成されたレンズレットに対応するようにエッチストップ層上に薄い光感応性樹脂マスクを形成するようエッチストップ層をパターン化し；

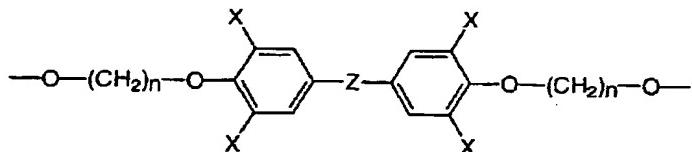
- c) エッチングにより光感応性樹脂マスクのパターンを薄いエッチストップ層に転写し；

(3)

3

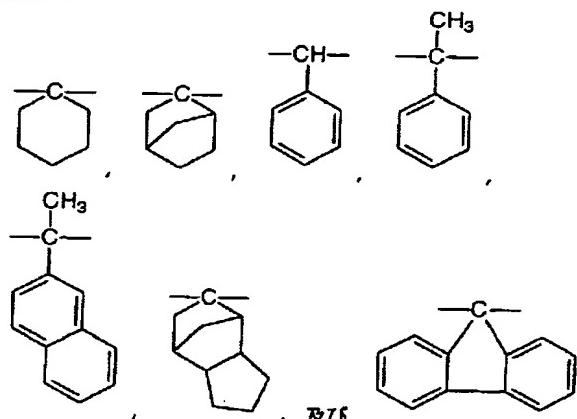
- d) 薄いエッチストップマスクパターンに従って透明なレンズレット形成層を異方性プラズマエッチングし；
 - e) 薄いエッチストップマスクを除去し；
 - f) 透明レンズレットを形成するようにパターン化された透明層を熱的に再流動化する各段階からなり、光を集め電子画像器の光感応性素子上にそれを合焦するレンズレットを製造する方法。

【請求項3】 a) 基板又は基板上の層上に形成された*



ここでnは2又はそれ以上; XはH, CH₃, Br, C
1からなる群から選択され; Zは、なし、O, S, CH
2, C=O, SO, SO₂, CH-CH₃, CH₃-C
-CH₃, CF₃-C-CF₃, CH₃-C-CH₂C
H₃,

〔乙6〕



からなる群から選択され；

- c) 透明なレンズレット形成層上に第二の薄いエッチング層を形成し、第二のマスクパターンが形成されたレンズレットに対応するように第二のマスクを形成するよう第二の薄い層をパターン化；
 - d) 第二の薄いエッチング層を異方性プラズマエッチングし；
 - e) 第一の薄いエッチング層を異方性プラズマエッチングし；
 - f) 第一の薄いエッチング層を露出された部分と第二の薄いエッチング層を除去し；
 - g) 透明レンズレットを形成するようにパターン化された透明レンズレット形成層を熱的に再流動化する各段階からなり、光を集め電子画像器の光感受性素子上にそれを合焦するレンズレットを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】関連する出願の相互参照

Joseph F. Revelle等による1995年

4

- * 平坦化／スペーサ層上に第一の薄いエッチストップ層を設け、第一の薄いエッチストップ層上にマスクを形成するようエッチストップ層をパターン化し；
 b) 基板上又は平坦化層上の層上に下記の構造を有する繰り返しユニットを部分的に含む透明なポリエチレンジオキド形成層を設け、

【化5】

$$\text{--O}(\text{CH}_2)_n\text{O--}$$

1月6日出願の米国特許出願08/369235を参考として引用する。

[0 0 0 2]

【発明の属する技術分野】本発明は固体画像センサ用のレンズレット配列を形成するために用いられる特殊なポリエステルに関する。

20 【0 0 0 3】

【従来の技術】固体画像化器は2つの主要な部分からなる；画像形成部分（即ちレンズ）及び画像撮影部分（即ち電子的画像センサデバイス）である。画像はレンズによりその表面で画像が多くの小さな画像要素又は「画素」に均等に分割される電子的画像センサの表面上に投影される。これらの画素は非常に小さく、典型的な大きさは10ミクロンから100ミクロン付近の範囲である。電子的画像センサそれ自体は典型的にその上で各画素が单一のフォトダイオード素子に関連するようにフォトダイオード配列が製造されたシリコンチップである。

30 トタイオード配列が製造されたシリコンチップである。

【0004】電子的センサの部分集合は「インターライン」デバイスとして知られている。これらのデバイスではフォトダイオードの領域は画素のそれより顕著に小さい。光シールドは光が例えれば画素領域内にあるが、フォトダイオードの外側である移動ゲート又はシフトレジスタのような他の光感応デバイス素子に入射しないようにフォトダイオード以外の画素領域にわたり配置される。

従つてフォトダイオード領域の外側の特定の画素上に入来る光はレンズレットのようなある種の光学的な濃縮

40 要素が光源と光検出器との間に配置されなければ画像化されない。レンズレット配列の望ましい特徴は 1) レンズレットはフォトダイオード配列に関して適切に配列されなければならず、2) レンズレットはフォトダイオードから適切に離間されなければならず、又は代替的には屈折率及び曲率半径は得られるレンズレットの焦点距離がレンズレットとフォトダイオードとの間の距離と概略等しいようにならなければならず、3) レンズレットは光学的に透明であり、環境条件下でもそれを保ち、4) レンズレットは画像化されない光を最小にするために可能な限り近接して離間されなければならず、5) レンズ

(4)

5

レットは可能な限り均一でなければならない。

【0005】集積されたマイクロレンズ構造及び製造プロセスは円柱レンズレット配列に対してはY. Ishihara等により“*A High Photosensitivity IL-CCD Image Sensor with Monolithic Resin Lens Array*,” International Electron Devices Meeting, 1983, pp. 497-500に、球形レンズレット配列に対してはPopovic等による米国特許第4689291号に開示されている。これらの方法の両方の特徴は図1に要約される。図3の(A)によれば光感受性樹脂の厚い層は有機物の平坦化/スペーサ層14上に堆積され、それから細片状(前者の場合)又は円柱状(後者の場合)のレンズレットプレカーソル構造12にフォトリソグラフィー的にパターン化される。有機物平坦化/スペーサ層14それ自体は固体画像センサの表面上に直接堆積される。平坦化/スペーサ層14は固体画像センサの表面上に堆積されていた他の層の上にも堆積されうるものである。これらの付加的な層はパターン化された色素カラーフィルタ配列(カラー固体画像化デバイス内に見いだされるような)、光シールド層、又は他の平坦化層を含む。これらの円柱状のレンズレットプレカーソル構造12はそれらが再流動化するために充分加熱され、それにより半円柱又は半球状のレンズレット16(図5の(B)を参照)が形成される。レンズレット配列を形成するこのような方法には幾つかの問題がある。就中、電子的カラー画像化器に対しては特に、典型的な光感受性樹脂は可視スペクトルの青領域での吸収成分を含む。これは隣接するカラーフィルタの配列を通して光検出器配列により「見られる」カラースペクトルの歪み又は場面の「黄色化」を生ずる。さらにまたカラー歪みは樹脂の酸化により時間とともに増加する。このレンズレット配列を形成する方法の第二の困難は光感受性樹脂がパターン化される解像度が樹脂層の厚さにより制限されることである。樹脂層が厚ければ高いほど配列内のレンズレットは更に分離し、従って配列の光収集効率は減少する。他方で樹脂層は再流動化されたときに得られたレンズレットのたわみ(サグ)は所望の合焦効果を引き起こすために充分であるように充分厚くなければならない。従って、この方法で製造されたレンズレット配列では可能な最高の補正効率を得ることはできない。

【0006】医用画像化応用に対してセンサーは上昇された温度での滅菌に耐えなければならない。ほとんどの市販のフォトレジストのガラス転移温度(T_g)は滅菌によりレンズレットがダメになるほど低い。また黄色化は上昇された温度で特に顕著である。代替的にレンズレットの製造技術は上記の困難の幾つかを回避することを提案してきた。これらの技術で光リソグラフィパターン化及びレンズ形成機能は分離された。光感受性樹脂は上

6

記技術ではパターン化手段とレンズ形成手段の両方として供される。

【0007】図4はY. Hokariによる日本国公開特許明細書平4-226073(1992年)に記載されている代替的な方法を示す。この図ではレンズレット形成層18は有機平坦化スペーサ層14の表面上に堆積され、次にそれが電子画像センサチップの表面上に堆積される SiO_2 のような透明な無機材料で作られる。厚い光感受性樹脂層はレンズレット形成層18上に堆積され、プレカーソル12を形成するようパターン化される(図4の(A))。樹脂プレカーソルは次に温度再流動化により半円形の形に変形される(図4の(B))。図4の(C)に示されるように無機透明レンズレット20は反応性イオンエッティングによりレンズレット形成層18に対して樹脂を再流動化することにより形成されるレンズ形状のパターンの転写物により形成される。次に SiO_2 は図4の(D)に示されるようにレンズレットカバーフィルム22を形成するために良く知られた「ガラス上のスピニ」又はSOG技術により無機透明レンズレット20の表面上にのみ選択的に堆積される。このような方法でレンズレット間の間隔は実質的にゼロに減少し、それによりレンズレットの光画像化効率を増加する。この方法の一つの困難は SiO_2 のような無機材料の厚い層(例えば10ミクロン)を特に有機ベース上に形成することである。RF(無線周波数)スパッタリングのような堆積技術はその様な厚い層を形成するために数時間の堆積時間を必要とする。その様な長い堆積時間中に有機ベースは分解するのに充分なほど高温になる。更にまた有機材料の厚い層は機械的に不安定で、亀裂や剥離を生じる傾向にある。加えてSOGフィルムは充分密度を高められるように400°Cの温度で処理される必要がある。厚いフィルムの無機層の堆積に関する高温は電子的画像センサ基板及び有機層の両方に対して不適合なことは明らかである。最終的に無機層に忠実に有機樹脂内にレンズパターンを転写するために反応性イオンエッティング条件を制御することは極端に困難である。有機及び無機材料のエッティング速度が同一であるような正確なエッティング条件が見いだされなければならない。これらの条件からの変動又はエッティング条件の不均一は受容できないレンズレット配列の形成を生ずる。反応性イオンエッティングはまた受容できない荒いレンズレット表面仕上げを生ずる。

【0008】レンズレット製造の他の代替的な方法はH. Kawashima等による日本国公開特許明細書平3-297167(1991年)に記載されている。図5を参照するに厚い(即ち数ミクロン)透明な無機平坦化/スペーサ層24は電子的画像センサチップの表面上に堆積される。それから厚い(即ち2から10ミクロン)有機レンズレット形成層26は平坦化/スペーサ層24上に堆積される。このレンズレット形成層はPMM

(5)

7

A (ポリメチルメタクリレート)、PGMA (ポリグリサイジルメタクリレート) PMIPK (ポリメチルイソプロペニルケトン)、等々のような透明な熱可塑性の樹脂で作られる。次に第一の光感応性樹脂層28は図3の(A)に示されるようにレンズレット層上に堆積される。第一の光感応樹脂層の光リソグラフィ的なパターン化の後にそのパターンは酸素プラズマエッティングによりレンズレット形成層に転写される(図5の(B))。無機平坦化/スペーサ層24は酸素プラズマエッティングプロセスに対するエッチストップ(etch-stop)としてふるまう。第一の光感応性樹脂マスク30は熱可塑性樹脂内の有機レンズレットプレカーソル32を残すように放出(release)溶液(エタノール、アセトン、等々)で除去される。それから透明マイクロレンズ配列は図5の(C)に示される有機レンズレット34を形成するためにレンズレットプレカーソル構造を熱的に再流動化することにより形成される。その文献には図5の(D)に示される第二の光感応性樹脂エッティングマスク36の塗布及びパターン化について記載している。湿式エッティング溶媒は透明無機平坦化/スペーサ層38の望ましくない部分を除去するために用いられ、残余の樹脂は図5の(E)に示されるようにエタノールのような溶剤で除去される。平坦化/スペーサ層のパターン化はそれぞれの電子画像化器の電気的接点にアクセスを提供するために必要である。これらの画像化器の幾つかは単一のシリコンウェーハ上に製造され、それは次に分離されたデバイスにさいの目状に切られる。平坦化/スペーサ層がレンズレット形成層をスピンドルコートする前にパターン化された場合にはレンズレット形成層の不均一コーティングが発生する。これは今度はレンズレット配列の不均一性を引き起す。図5に記載されている製造シーケンスはこの問題を回避するよう設計されている。

【0009】Hokariの上記の文献に関して記載されたように厚い無機層の堆積は通常長い堆積時間又は高いプロセス温度又はそれらの両方により問題が多い。Kawasimaの参考文献はまたほとんどの有機光感応性樹脂は酸素プラズマエッティングによる浸食に耐えられない。この選択性の欠如は樹脂マスクが浸食されることを意味し、厚い熱可塑性樹脂層がエッティングされることにより不完全に形成されたレンズレットプレカーソル構造、従って不完全に形成された半球型レンズレットが生ずる。光感応性樹脂の選択性が長い酸素プラズマエッティングプロセスに対する露出に耐えるのに充分である場合さえ、熱可塑性樹脂を再流動化する前に残りの樹脂を除去する困難及びパターン化の後で無機平坦化/スペーサ層が問題である。フォトレジストを除去するのに用いられた溶媒(エタノール、アセトン)はまた有機熱可塑性

8

樹脂を溶解する。

【0010】以下に有効なレンズ形成材料の要求を示す:

- 1) 材料は無色で、散乱がなく、長期間の使用にわたりこの透明性を維持する。特に光に継続的に露出され、温度が穏やかに上昇しても黄色くなつてはならない。
- 2) ドーム形状は180°C以下の温度で熱により再流動化することにより形成されなければならない。高温ではカラーフィルター配列及びマイクロレンズ下の電子的素子が損傷される。

【0011】3) マイクロレンズはオートクレーブ条件(135°Cで24時間)に曝されたときにその形状及び光学的品質を保持する。要求の2、3はレンズ材料のTgは概略130から150°Cの間でなければならぬ。

- 4) マイクロレンズ材料の屈折率は充分短い焦点距離を提供するために高くなければならない。理想的には置き換え材料は現在レンズレットとして用いられているフォトレジストに近い屈折率を示さなければならず、ここでn=1.61である。より高い屈折率の材料でさえもある場合には有用である。材料は熱再流動化の後には低い複屈折を示さなければならない。

【0012】5) マイクロレンズ材料は製造プロセスの終わりで、ダイシング保護層(DPL)を除去するために用いられる溶媒により損傷してはならない。

6) マイクロレンズ材料はその基板に強固に接着されねばならない。

7) マイクロレンズを形成するプロセスはセンサなどの部品にも損傷を与えない。デバイス性能は影響されなければならない。

【0013】8) マイクロレンズ形成プロセスは製造可能でなければならない。有害な材料及び溶媒は回避されねばならない。マイクロレンズ材料は高価でなく容易に入手可能でなければならない。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】故に本発明の目的は上記困難を克服し、改善されたレンズレット形成層を有する画像センサー用のレンズレット配列を提供することにある。

【0015】

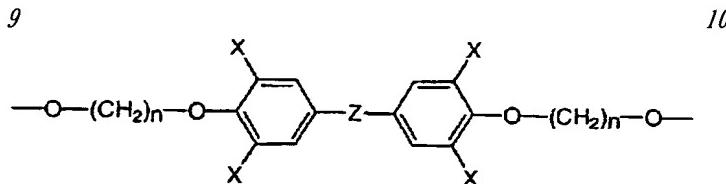
【課題を解決するための手段】この目的は

- a) 基板上又は基板上の層上に下記の構造を有する繰り返しユニットを部分的に含む透明なポリエステルレンズレット形成層を設け、

【0016】

【化7】

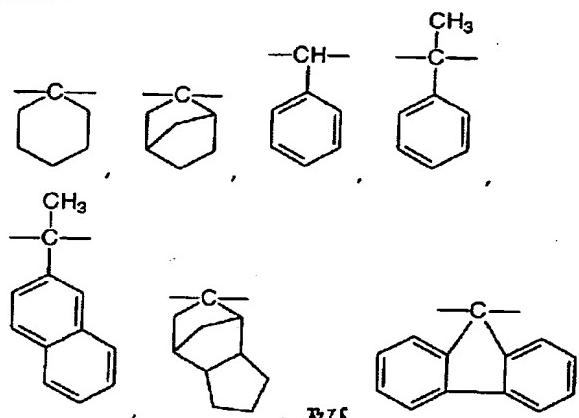
(6)



【0017】ここでnは2又はそれ以上；XはH, CH₃, Br, Clからなる群から選択され；Zは、なし、O, S, CH₂, C=O, SO, SO₂, CH-C H₃, CH₃-C-CH₃, CF₃-C-CF₃, CH₃-C-CH₂CH₃,

【0018】

【化8】



【0019】からなる群から選択され；

- b) 透明なレンズレット形成層上に薄いエッティング停止層を形成し、パターンが形成されたレンズレットに対応するようにマスクを形成するようエッティング停止層をパターン化し；
- c) パターンに従って透明なレンズレット形成層を異方性プラズマエッティングし；
- d) 薄いエッティング停止マスクを除去し；
- e) 透明レンズレットを形成するようにパターン化された透明層を熱的に再流動（reflow）化する各段階からなり、光を集め電子画像器の光感応性素子上にそれを合焦するレンズレットを製造する方法により達成される。

【0020】

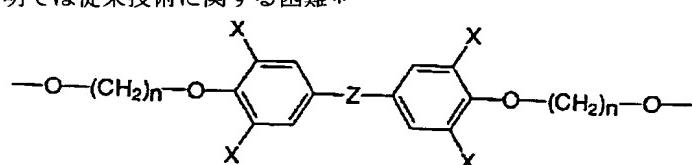
【発明の実施の形態】本発明では従来技術に関する困難*

*の多くを回避するためにいわゆる「三層（trilayer）」プロセス技術が用いられる。三層反応性イオンエッティング-可搬形成可能（portable conformable）マスク（RIE-PCM）システムは有機平坦化層で高いアスペクト比を有する構造を形成する手段としてIC産業で知られている。J. M. Moran及びD. J. Maydan (Journal of Vacuum Science Technology, 1979, 16, pp 1620-1624) は三層SiO₂ RIE-PCMの多用途性及びプロセス適合性を最初に示した。三層RIE-PCMシステムの臨界的プロセス段階は厚い有機平坦化/スペーサ層のスピニコートイング、SiO₂ のような無機材料の薄い層のプラズマCVD (化学蒸着) 又はRFスパッタコーティング、光感応性樹脂層のスピニコートイング、適切なマスクを介した露出、パターンの現像、露出された有機材料のエッティング、酸素プラズマRIEによるパターンの有機層への転写を含む。このプロセスの利点は光感応性樹脂の薄い層のみが薄い無機層をパターン化するために必要とされることである。次に薄い無機層は酸素プラズマRIEに対するエッチストップ又はエッチマスクとして作用し、エッティングの異方性の性質は厚い有機平坦化/スペーサ層内の垂直に近い壁を生ずる。

【0021】本発明の鍵となる特徴は図6を参照して説明される。有機平坦化/スペーサ層14は透明ポリエステルレンズレット形成層40が続くシリコンチップ上にスピニコートされる。上記のように平坦化/スペーサ層14はシリコンチップ基板上に形成された層上に堆積されるものである。ポリエステルレンズレット形成層40は下記の構造を有する繰り返しユニットを部分的に含む：

【0022】

【化9】



【0023】ここでnは2又はそれ以上；XはH, CH₃, Br, Clからなる群から選択され；Zは、なし、O, S, CH₂, C=O, SO, SO₂, CH-C H₃, CH₃-C-CH₃, CF₃-C-CF₃, CH₃-C-CH₂CH₃,

【0024】

【化10】

(7)

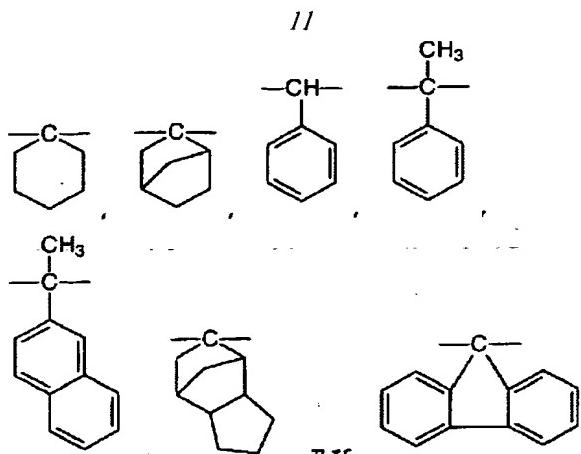


表1 ポリ(イ-テル, エステル)の合成

12

【0025】からなる群から選択される。上記に適合するポリマーの構造、組成、物理的特性は表1から5に示される。好ましい調合は140°Cに近いガラス転移温度及び1.61に近い屈折率を有する。一般にスピニキヤスティングに用いられる溶媒内でのポリマーの溶解度は芳香族グリコールが大きな側群(side group)を含んだときに最良であった。

【0026】

【表1】

例	構造 ^a	T _g ^b	n ^c
1		141 °C	1.625
2		134 °C	1.62
3		—	—
4		138 °C	ND ^d

【0027】

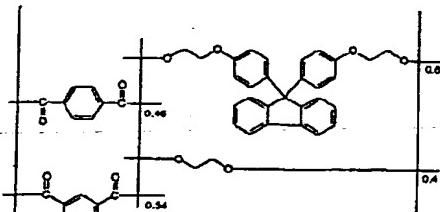
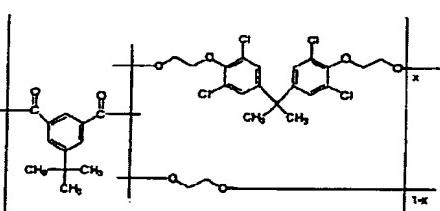
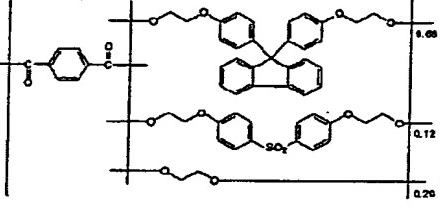
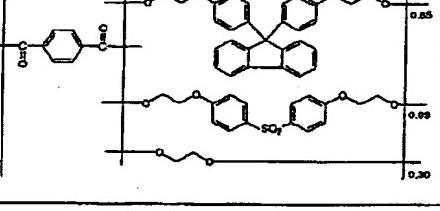
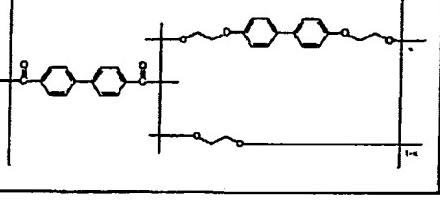
【表2】

(8)

13

14

表2 利(イ-テル, エステル)の合成

5		120 °C	ND ^d
6		—	—
7		127 °C	1.62
8		148 °C	ND ^d
9		—	—

【0028】

【表3】

(9)

15

16

表3 烯(エーテル, エスチル)の合成

10		134 °C	1.63
11		138 °C	ND ^d
12		—	—
13		141 °C	1.63
14		ND ^d	ND ^d

【0029】

【表4】

(10)

17

18

表4 利(イ-テル, イヌル)の合成

15		---	---
16		126 °C	1.58
17		107 °C	1.62
18		---	---
19		120 °C	1.62

【0030】

【表5】

(11)

19

20

表5 利(イ-テル, エステル)の合成

20		108 °C	ND ^d
21		--	--
22		98 °C	1.61

【0031】構造中の番号^aはモノマー供給の成分（モルの単位での）を表す。^bはDSC（中点）によるガラス転移温度である。^cは同派路モードでの解析による632.8 nmでの屈折率である。^dは決定されなかったものである。ポリマー9, 9-ビス(4-(2-ヒドロオキシエトキシフェニル)-フルオレンは提案した応用に対して優れた物理的特性を有している。構造的にこのモノマーは幾つかの利点を有する：

1) その強固さはアクリル架橋群を用いて達成可能よりも高いガラス転移温度を導く。

【0032】2) バルクのフルオレニル残基はポリマーの基幹に垂直に位置し、それから延在し、それによりポリマー内の結晶化を阻害し、より簡単な誘導体と比べて溶解度が改善される。

3) その共役の芳香族構造は比較的高い屈折率を提供する。

4) 応力複屈折を減少するのに貢献するポリマー鎖に平行及び垂直の両方で屈折率の大きな成分がある。

【0033】5) 繰り返し単位は熱的及び光化学的の両方で非常に安定である。他のモノマーは異なる理由から用いられる。例えば4, 4'-ビス(2-ヒドロオキシエトキシ)ベンゾフェノン又は4, 4'-ビス(2-ヒドロオキシエトキシ)ジフェニルスルホンは問題のレンズレットの溶媒耐久性を向上するためにポリマー化反応で含まれる。

【0034】透明レンズレット形成層40の堆積に続き、 SiO_2 のような無機材料の薄い層42が堆積される。

この層は厚さで高々100から500オングストロームのみが必要とされ、RF-スパッタリング、プラズマCVD、熱蒸着、SOGを含む幾つかの方法の一つにより堆積される。この薄い無機層は一時的なエッチングストップとして設けられ、 SiO_2 に限定される必要はない。無機エッチングストップ材料の他の候補は Si_3N_4 、シリコン、ゲルマニウム、アモルファス炭素、チタン、又は有機金属ガラス及びポリマーを含むが、これに限定されない。エッチングストップ層に続いて光感応性樹脂の薄い層がラミネート構造上にスピンドルコートされる。更にこの光感応層は非常に厚い必要はない：1又は2千オングストローム位の薄さの光感応樹脂層で充分である。フォトレジストがエッチングストップ層をパターン化するためだけに用いられ、レンズレットそれ自体を形成するために用いられない故に可能である。図6の(A)に示されるように光感応性樹脂は適切なマスクで露出され、現像される。薄い光感応性樹脂マスクパターン44は続いて薄いエッチングストップマスク46を形成するために湿式又は乾式エッチング技術により薄いエッチングストップ層42に送られ(図6の(B))、酸素プラズマエッチングにより透明有機レンズレット形成層に再び送られる(図6の(C))。薄い無機エッチングストップマスク46は高度に選択的なエッチングストップとして設けられ、酸素プラズマRIEの高い異方性及び無機エッチングの高い選択性故にレンズレット形成層のエッチングされた壁は良好に画成されたレンズレット足跡(フットプリント)

(12)

21

ト) を生じ、それぞれのレンズレット間のより小さな分離を可能にする垂直に近いものである。これはより大きな有効光収集領域又は換言すれば各レンズレットに対するより大きな収集効率をもたらす。エッチングプロセスは間隔が透明レンズレット形成層が無機エッチストップマスクにより保護されていないこれらの領域で完全に除去されるように適切であるような上記の時間間隔の後に終了する。更に酸素プラズマエッチングの間隔が臨界的でなく：平坦化／スペーサ層14がレンズレット間の領域内で部分的にエッチングされる場合にはこれらの領域に入射する光はどのようにしても収集されない故にそれは重要ではないものである。標準的な湿式又は乾式エッティング技術によりパターン化された薄い無機エッチストップマスクの除去の後にレンズレット形成材料のポリエスチル透明レンズレットプレカーソル48が図6の

(D) に示されるように残る。これらの構造の形状は有機透明レンズレット形成材料の熱的再流動化により概略ポリエスチル透明レンズレット50に変化される(図6の(E))。

【0035】上記のように通常はそれぞれの画像化器に電気的に相互接続するために有機平坦化／スペーサ層をパターン化する必要がある。一つの可能性は図6に示されるようにレンズレット製造シーケンスの前に有機平坦化／スペーサ層をパターン化することである。しかしながらこの方法はKawashimaの上記参考文献と関連して説明したように不均一なレンズレットたわみを生ずる故に望ましくない。他の可能性は同じKawashimaの参考文献で提案されている方法を用いることである；即ち、完成されたレンズレット配列の上に第二のフォトレジスト層をスピニコートし、適切なパターンでレジストを露出し、平坦化／スペーサ層をエッチングし、最終的に適切な溶媒でレジストを除去する。しかしながらこれらはいずれも望ましくない方法である。何故ならばレジストの塗布及び除去は完成された有機レンズレットの溶解を引き起こすからである。

【0036】図7は本発明の第二の実施例を示し、これはレンズレット形成層がスピニコティングされた後に平坦化／スペーサ層をパターン化する第二の無機エッチストップ層を用いることによりこれらの困難を回避する。図5の(A)を参照することにより有機平坦化／スペーサ層14はデバイス基板上又はデバイス基板上の層上でスピニコートされる。次に第一の薄い無機エッチストップ層52は第一の薄い光感応性樹脂層に統いて平坦化／スペーサ層上に堆積される。第一の薄い光感応性樹脂層は平坦化／スペーサパッドの側方境界を画成するフォトマスクにより光リソグラフィ的にパターン化される(図7の(A))。第一の薄い光感応性樹脂マスク54を得るパターンは湿式又は乾式エッティング技術により第一の薄いエッチストップ層52に転写されることは第一のマスクの除去に統くエッチストップマスク56を形成

22

するために前に説明されている(図7の(B))。ポリエスチル透明レンズレット形成層58は第一のエッチストップマスク56上でスピニコートされ、第二の薄い無機エッチストップ層60はこのレンズレット形成層上に堆積される。最終的に第二の薄いレジスト層62はスピニコートされ、光リソグラフィー的にそれぞれのレンズレットの足跡に対応するパターンで輪郭を描かれる。第二の薄いレジストマスク62はそれが下にある第一のエッチストップマスク56に関して正確に整列するよう配置される(図7の(C))。レジストパターン62は図7の(D)に示されるように第二の薄いエッチストップマスク64を形成するために上記のような湿式又は乾式エッティング技術により第二のエッチストップ層60に転写される。このパターンは今度は酸素プラズマRIEによりレンズレット形成層に転写される。プラズマエッチの時間はポリエスチル透明レンズレットプレカーソル66が平坦化／スペーサパッド68が形成されるのと同時に形成されるように設定される(図7の(E))。パターン化された層56がシリンドラ状のレンズレットプレカーソル構造間の領域内で有機平坦化／スペーサパッドの浸食を防止するためのエッチストップとして設けられ、同時に平坦化／スペーサパッドの側方の限界を画成するためのマスクを設ける。湿式又は乾式エッティングプロセスは図7の(F)に示される露出された無機エッチストップを除去するために用いられ、最終的にレンズレットプレカーソル構造は図7の(G)に示されるようにポリエスチル透明レンズレット72を形成するために熱的に再流動化される。有機平坦化／スペーサパッド68のTgはそれがレンズレット形成材料のTgより高いように選択される。このようにして平坦化／スペーサパッド68は加熱及びレンズレットプレカーソル構造の再流動化中にその形状を維持する。上記のようにポリエスチル透明レンズレット形成層58の厚さの均一性は平坦化／スペーサ層がこの層の堆積に統いてパターン化される故に維持される。更にまた平坦化／スペーサパッド68の厚さの均一性はエッチストップマスク56の存在により維持される。最終的にパターン化されたエッチストップマスク70はレンズレットプレカーソルがポリエスチル透明レンズレット72を形成するよう加熱されるときにその側方への流動を制限する付加的な機能を供する。

【0037】本発明の両方の実施例内で上記で説明した三層RIE-P CMプロセス方法は三層深部(Dep)UV PCM方法により代替されることは当業者には明らかである。この場合には無機薄いフィルムエッチストップ層はゲルマニウムーセレンのような深部UVプロッキングである材料の薄フィルムにより置き換えられる。更にまたレンズレット形成層は深部UV感応性でなければならない。

【0038】本発明の両方の実施例での光感応性樹脂層

50

(13)

23

及びエッチストップ層は珪素又は錫のような金属元素を含む单一の光感応性樹脂層により代替されうる。第一の実施例では図6の(A)に示されるプロセス段階は完全に除去可能である。図6の(B)で薄い光感応性樹脂マスク44及び薄い無機エッチストップマスク46は單一の薄い(例えば2000から6000オングストロームの厚さ)金属元素を含む光感応性樹脂層で置き換えられる。同様に図7の(C)及び/又は図7の(A)に示されるプロセス段階は本発明の第二の実施例で除去可能である。金属元素を含む光感応性材料はスピンドルコートされ、露出され、有用な方法で現像される。酸素RIEに曝されるときにこれらの材料は上記のSiO₂又は他の無機材料の代わりにエッチストップ材料として供される耐熱性金属酸化物に部分的に変換する。例えばT. Iwayanagi等によりレビューされた("Electronical and Photonic Properties of Polymers", M. J. Bowden, S. R. Turner, eds., American Chemical Society: Washington DC, 1988, pp 158-166)金属含有フォトレジスト材料のどれでも用いることができる。この代替的な実施は光感応性樹脂の機能とエッチストップ層とを結合し、それにより簡単なプロセスを提供するという利点を有する。他方でそれは酸素RIEの後に残る複合金属酸化物/有機金属ポリマーは剥離することが難しいという欠点を示す。この材料は酸素RIE又は代替的に酸素とフレオンの両方の混合物を含むガスを用いたRIEの前のフレオンRIEによってのみ除去される。第二の欠点は代替的プロセスで得られる解像度は上記三相プロセスのそれより高くないことがある。最後に本発明の第二の実施例では第三の欠点はポリエチル透明レンズレットプレカーソル(図7の(F)の66)の直下のパターン化された第一の薄いエッチストップマスクの部分(図7の(F)の70に対応)は除去されない。これは上記「黄色化」現象により望ましくない吸収を生ずる。

例1

4.4'-ビス(2-ヒドロオキシエトキシ)ベンゾフェノンの合成

4.4'-ジヒドロオキシベンゾフェノン(50.5g, 0.233モル)はナトリウムヒドロオキシド28gを水200mLに溶かした溶液(0.70モル)に溶解された。溶液は機械的に攪拌され、約60°Cに暖められた。2-クロロエタノール(41.3g, 0.513モル)が30分にわたりゆっくり加えられた。3時間後に追加の20-クロロエタノール10g(0.12モル)が加えられ、反応は4時間続いた。混合物は23°Cに冷やされ、沈殿した生成物はフィルターされ水洗され、乾燥された。エタノール/THFから再結晶の後に白い固体53.2g(75%)が得られた。

(13)

24

【0039】¹H NMR (300MHz, DMSO-d₆) δ 3.7 (m, 4H), 4.08 (t, J=4.8), 4.91 (t, J=5.5, 2H), 7.06 (d, J=8, 7, 4H), 7.66 (d, J=8, 6, 4H)。

例2

9,9-ビス(4-(2-ヒドロオキシエトキシフェニル)-フルオレンの合成

9,9-ビス(4-(2-ヒドロオキシフェニル)-フルオレン84.4g(0.241モル)と炭酸エチレン46.7g(0.53モル)と炭酸カリウム3.3g(0.024モル)とキシレン400mL中の触媒の量の18-クラウン-6との混合物は6時間の間機械的攪拌で還流して加熱された。混合物は室温へゆっくり冷やされ、溶媒は沈殿生成物から移された。得られた白い固体はリグロインで洗浄され(ガム状のマスの形成を防ぐため)、窒素気流下で乾燥された。生成物はメタノールから再結晶され、白い粉末70.4g(67%)が得られた。

【0040】¹H NMR (300MHz, CDCl₃) δ 2.0 (s, 2H), 3.9 (br s, 4H), 4.02 (t, J=4.3, 4H), 6.76 (d, J=8.8, 4H), 7.12 (d, J=8.7, 4H), 7.25 (m, 4H), 7.75 (d, J=7.4, 2H)。FD-MS m/e 483(M⁺)。

例3

ジメチルテレフタレート27.7g(0.143モル)と9,9-ビス(4-(2-ヒドロオキシエトキシフェニル)-フルオレン46.9g(0.107モル)とエチレングリコール4.5g(0.072モル)と酢酸亜鉛二水和物336mgと三酸化アンチモン190mgとの混合物は窒素下で200°Cにされた。窒素は溶解物を通してゆっくり泡立たせられながら、以下の温度プログラムが実施された: 200°C 1時間、220°C 1時間、240°C 2時間。窒素の導入は機械的攪拌により代替され、溶融物は真空下(約10⁻²torr)で3時間攪拌された。室温に冷却された後にフラスコは破壊されて開けられ、内容物は約700mLの暖かいジクロロメタンに溶解された。溶液は残余の触媒とガラス片を除去するためにセライト(Celite)のパッドを通してフィルターされ、ポリマーはブレンダー内の過剰のメタノール内で沈殿された。生成物はフィルターされ、80°Cで2日間真空オーブン内で乾燥された。収率: 白い粉のポリマー64.1g(95%)。本発明により提供された可視光透明性の改善は図1(従来技術)と図2(本発明の材料)とを比較することにより明確に示される。図は新たに調製されたものと経年したレンズレット材料の%透過率と波長のグラフを示す。従来技術の材料はより短い波長で許容できない吸収を示し、これは材料が85°Cで45日経過したとき徐々に悪化してい

(14)

25

る(図1)。本発明の例の材料は最初と85°C 90日を経過した後との両方で望ましくない吸収を示していない(図2)。

例4

例3からの方法は以下に続く。ジメチルテレフタレート18.6 g (0.096モル)と9,9-ビス(4-(2-ヒドロオキシエトキシフェニル)-フルオレン25.2 g (0.101モル)とエチレングリコール3.2 g (0.52モル)と触媒の量の酢酸亜鉛二水和物と三酸化アンチモンとが用いられた。34.2 gのポリマーが得られた。

例5

類似のポリエステルは例3からの方法に続いて合成される。ジメチルテレフタレートと2,2'-(1-メチルエチリデン)ビス[4,1-フェニレンオキシ]ビスエタノールとエチレングリコールとが用いられた。

例6

例3からの方法は以下に続く。ジメチルテレフタレート2.86 g (0.015モル)と9,9-ビス(4-(2-ヒドロオキシエトキシフェニル)-フルオレン4.85 g (0.011モル)とエチレングリコール1.0 g (0.016モル)と触媒の量の酢酸亜鉛二水和物と三酸化アンチモンとが用いられた。6.7 gのポリマーが得られた。

例7

例3からの方法は以下に続く。ジメチルテレフタレート2.7 g (0.014モル)とジメチルイソフタレート2.3 g (0.012モル)と9,9-ビス(4-(2-ヒドロオキシエトキシフェニル)-フルオレン6.8 g (0.016モル)とエチレングリコール1.1 g (0.018モル)と触媒の量の酢酸亜鉛二水和物と三酸化アンチモンとが用いられた。10.0 gのポリマーが得られた。

例8

類似のポリエステルは例3からの方法に続いて合成される。4-t-ブチルイソフタレートと2,2'-(1-メチルエチリデン)ビス[4,1-(2,6-ジクロロ)フェニレンオキシ]ビスエタノールとエチレングリコールとが用いられた。

例9

例3からの方法は以下に続く。ジメチルテレフタレート6.14 g (0.032モル)と9,9-ビス(4-(2-ヒドロオキシエトキシフェニル)-フルオレン8.77 g (0.020モル)と4,4'-ビス(2-ヒドロオキシエトキシ)ジフェニルスルホン1.35 g (0.00040モル)とエチレングリコール1.0 g (0.016モル)と触媒の量の酢酸亜鉛二水和物と三酸化アンチモンとが用いられた。13.3 gのポリマーが得られた。

例10

26

例3からの方法は以下に続く。ジメチルテレフタレート2.05 g (0.011モル)と9,9-ビス(4-(2-ヒドロオキシエトキシフェニル)-フルオレン3.01 g (0.069モル)と4,4'-ビス(2-ヒドロオキシエトキシ)ジフェニルスルホン0.18 g (0.00053モル)とエチレングリコール0.5 g (0.008モル)と触媒の量の酢酸亜鉛二水和物と三酸化アンチモンとが用いられた。3.8 gのポリマーが得られた。

例11

類似のポリエステルは例3からの方法に続いて合成される。ジメチル4-4'-ビフェニルジカルボキシレートと4,4'-ビス(2-ヒドロオキシエトキシ)ビフェニルとエチレングリコールとが用いられた。

例12

例3からの方法は以下に続く。ジメチルテレフタレート10.0 g (0.052モル)と9,9-ビス(4-(2-ヒドロオキシエトキシフェニル)-フルオレン12.4 g (0.028モル)と4,4'-ビス(2-ヒドロオキシエトキシ)ジフェニルスルホン4.3 g (0.013モル)とエチレングリコール1.6 g (0.026モル)と触媒の量の酢酸亜鉛二水和物と三酸化アンチモンとが用いられた。22.7 gのポリマーが得られた。

例13

例3からの方法は以下に続く。ジメチルテレフタレート4.5 g (0.023モル)とジメチル4-4'-スルホニルビスベンゾエイト0.5 g (0.0015モル)と4,4'-ビス(2-ヒドロオキシエトキシ)ジフェニルスルホン8.1 g (0.018モル)と、エチレングリコール0.77 g (0.012モル)と触媒の量の酢酸亜鉛二水和物と三酸化アンチモンとが用いられた。11.1 gのポリマーが得られた。

例14

類似のポリエステルは例3からの方法に続いて合成される。ジエチル4,4'-オキシジベンゾエイトと1,1-ビス[4-(2-ヒドロオキシエトキシ)フェニル]シクロヘキサンとエチレングリコールとが用いられた。

例15

例3からの方法は以下に続く。ジメチル2,6-ジナフソエイト49.1 g (0.203モル)と2,2'-(オクタヒドロ-4,7-メタノ-5H-インデン-5-イリデン)ビス(4,1-フェニレンオキシ)]ビスエタノール41.1 g (0.101モル)とエチレングリコール9.9 g (0.159モル)と触媒の量の酢酸亜鉛二水和物と三酸化アンチモンとが用いられた。78.3 gのポリマーが得られた。

例16

例3からの方法は以下に続く。ジメチルテレフタレート23.1 g (0.119モル)と4,4'-ビス(2-

(15)

27

ヒドロオキシエトキシ) ベンゾフェノン 21. 6 g (0. 071 モル) とエチレングリコール 4. 0 g (0. 064 モル) と触媒の量の酢酸亜鉛二水和物と三酸化アンチモンとが用いられた。23. 2 g のポリマーが得られた。

例 17

類似のポリエステルは例 3 から的方法に続いて合成される。ジメチル 4, 4' - チオジベンゾエイトと 1, 1 - ビス [4 - (2 - ヒドロオキシエトキシ) フェニル] シクロペンテンとエチレングリコールとが用いられた。

例 18

例 3 から的方法は以下に続く。ジメチルテレフタレート 10. 0 g (0. 051 モル) と 2, 2' - [(オクタヒドロ - 4, 7 - メタノ - 5H - インデン - 5 - イリデン) ビス (4, 1 - フェニレンオキシ)] ビスエタノール 13. 67 g (0. 0335 モル) とエチレングリコール 1. 4 g (0. 022 モル) と触媒の量の酢酸亜鉛二水和物と三酸化アンチモンとが用いられた。18. 6 g のポリマーが得られた。

例 19

例 3 から的方法は以下に続く。ジメチルテレフタレート 8. 0 g (0. 051 モル) と 1 - (2 - ナフチル) - 1, 1 - ビス [4 - (2 - ヒドロオキシエトキシ) フェニル] エタン 10. 8 g (0. 025 モル) とエチレングリコール 1. 4 g (0. 023 モル) と触媒の量の酢酸亜鉛二水和物と三酸化アンチモンとが用いられた。15. 7 g のポリマーが得られた。

例 20

類似のポリエステルは例 3 から的方法に続いて合成される。ジメチル 2, 5' - フランジカルボキシレートと 2, 2' - [(2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - (トリフルオロメチル) エチリデン) ビス (4, 1 - フェニレンオキシ) ビスエタノールとブチレングリコールとが用いられた。

例 21

例 3 から的方法は以下に続く。ジメチルテレフタレート 15. 0 g (0. 077 モル) と 1 - (2 - ナフチル) - 1, 1 - ビス [4 - (2 - ヒドロオキシエトキシ) フェニル] エタン 26. 5 g (0. 062 モル) とエチレングリコール 1. 9 g (0. 031 モル) と触媒の量の酢酸亜鉛二水和物と三酸化アンチモンとが用いられた。34. 3 g のポリマーが得られた。

例 22

例 3 から的方法は以下に続く。ジメチルテレフタレート 3. 80 g (0. 020 モル) と 4, 4' - ビス (2 - ヒドロオキシエトキシ) ジフェニルースルホン 4. 03 g (0. 012 モル) とエチレングリコール 0. 77 g (0. 012 モル) と触媒の量の酢酸亜鉛二水和物と三酸化アンチモンとが用いられた。5. 8 g のポリマーが得られた。

(15)

28

例 23

類似のポリエステルは例 3 から的方法に続いて合成される。ジメチル 2, 5' - ピリジンジカルボキシレートと 2, 2' - [(バイシクロ [2. 2. 1] ヘプト - 2 - イリデン) ビス (4, 1 - フェニレンオキシ) ビスエタノールと 1, 4 - シクロヘキサンジメタノールとが用いられた。

例 24

例 3 から的方法は以下に続く。ジメチルテレフタレート 14. 5 g (0. 075 モル) と 4, 4' - イソプロピリデンビス [2 - (2, 6 - ジブロモフェノキシ) エタノール 28. 4 g (0. 045 モル) とエチレングリコール 2. 7 g (0. 043 モル) と触媒の量の酢酸亜鉛二水和物と三酸化アンチモンとが用いられた。36. 4 g のポリマーが得られた。

【0041】本発明は好ましい実施例を参照にして記載されてきた。しかしながら変更及び改良は本発明の範囲を離れることなく当業者によりなされるものである。

【0042】

【発明の効果】本発明によれば以下のようない点を提供する改善されたポリエステル材料が作られた：

1) この種のポリ (エーテル、エステル) は溶融ポリエステル化 (polyesterification) により製造される。プロセスは高価でなく、ほとんど廃棄物が生じない。

【0043】2) 芳香族ジエステル ($\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}-\text{Ar}-\text{CO}_2\text{CH}_3$) の非常に多種類が開始材料として利用可能である。要求される芳香族グリコール ($\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ar}'-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$) は市販されているか又は市販のビスフェノール ($\text{HO}-\text{Ar}'-\text{OH}$) から簡単な反応を用いて容易に合成される。数キログラムへのスケールアップは容易である。これらの成分は要求される高い T_g 及び屈折率を提供するように選択されうる。

【0044】3) コポリマーの組成は材料の物理的特性を正確に調整するよう用いられ得る。エチレングリコールは合成での必要から少なくとも少量必要である。それで、例えば芳香族グリコールとエチレングリコールの比は変化されうる：調合でのより少ないエチレングリコールは T_g 及び屈折率の両方を上昇する。

4) これらの若干極性のあるポリマーは DPL を除去するのに用いられる溶媒内でほとんど溶解しないことが予想される。

【0045】5) これらのポリエステルの光化学安定性は優秀である。

6) 既存の材料と比較してここで説明されているレンズは時間に対する黄色化により耐性を有し、オートクレーブに耐えうる。これらの材料を用いる画像センサは特に医学的な画像化応用で優れた競争力を提供する。

50 【図面の簡単な説明】

(16)

29

【図1】最初に堆積されたときと、時間経過後のレンズレット用の従来技術の材料の吸収スペクトルを示す。

【図2】最初に堆積されたときと、時間経過後のレンズレット用の本発明による材料の吸収スペクトルを示す。

【図3】レンズレットを形成する従来のプロセスの種々の段階を示す。

【図4】レンズレットを形成する他の従来の一連の段階(A-D)を示す。

【図5】レンズレットを形成する更に他の従来の一連の段階(A-E)を示す。

【図6】レンズレットを形成する本発明による一連の段階(A-E)を示す。

【図7】レンズレットを形成する本発明の他の実施例による一連の段階(A-G)を示す。

30

【符号の説明】

12、32、48、66 レンズレットプレカーソル構造
14、24、38 平坦化／スペーサ層

16、34 レンズレット

18、26、40、58 レンズレット形成層

20、50、72 透明レンズレット

22 レンズレットカバーフィルム

28 光感応性樹脂層

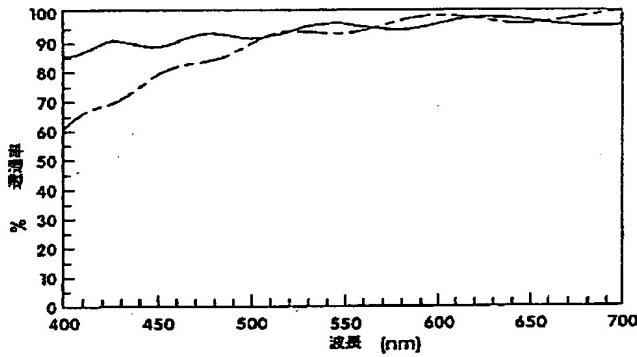
30、36、44、54、62 エッチングマスク

38、68 平坦化／スペーサパッド

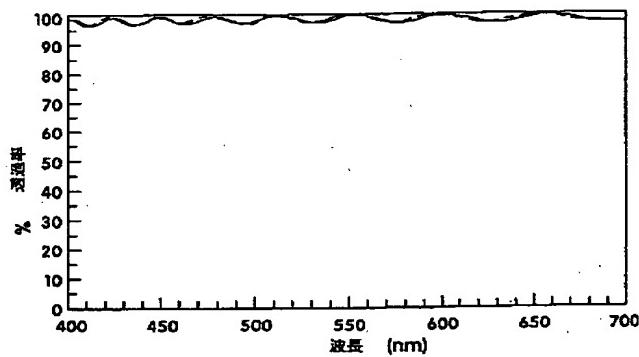
42、52、60 エッチストップ層

46、56、64、70 エッチストップマスク

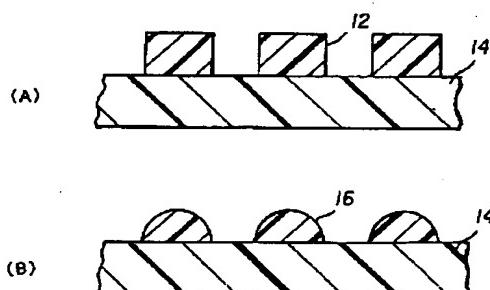
【図1】



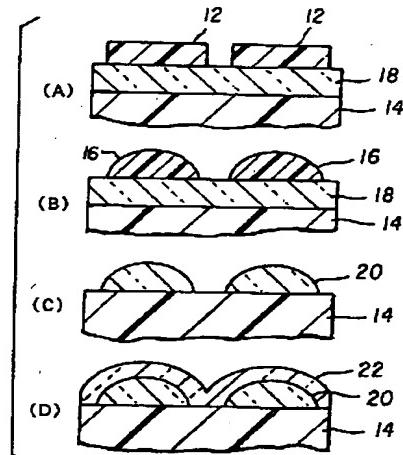
【図2】



【図3】



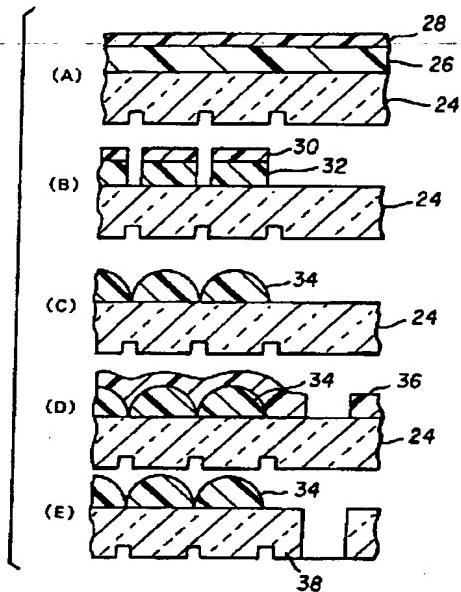
【図4】



従来技術

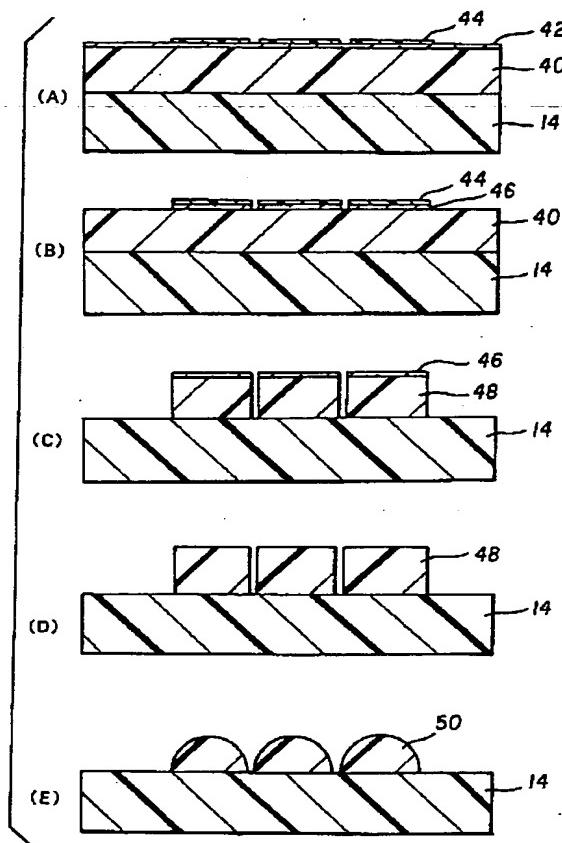
(17)

【図5】



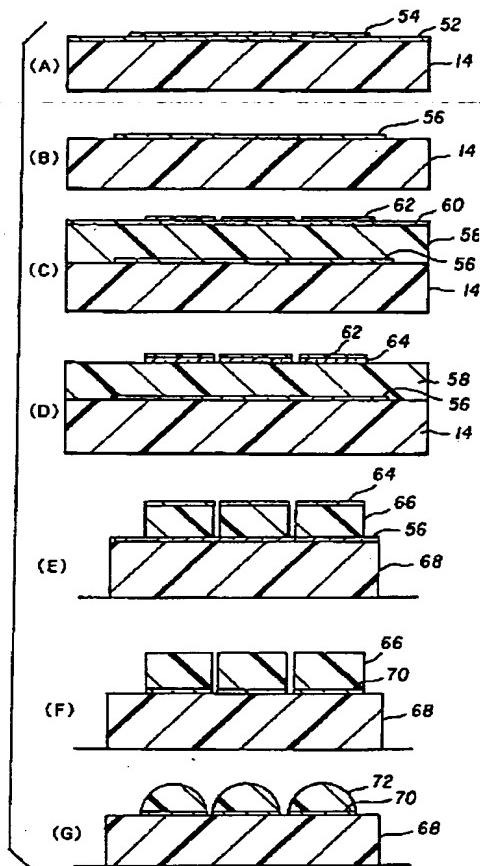
従来技術

【図6】



(18)

【図7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// B 2 9 K 67:00

(72) 発明者 ジェフリー アイ ヒルシュ
 アメリカ合衆国、ニューヨーク 14617,
 ロチェスター、パクストン・ロード 123